АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

56313—59784

*

№ 17 1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ 1
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие вопросы 3
Некоторые вопросы субатомного строения вещества 4
Атом 4
Молекула. Химическая связь 6
Кристаллы 19
Жидкости. Аморфные тела. Газы 35
Радиохимия. Изотопы 39
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы 41
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ 55
Радиационная химия. Фотохимия. Теория фотографического процесса 65
Растворы. Теория кислот и оснований . . . 67
Электрохимия 71
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен 77
Химия коллоидов. Дисперсные системы . . . 84
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 88
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ 95
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие вопросы 106
Анализ неорганических веществ 111
Анализ органических веществ 130
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ, ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ 137
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие и теоретические вопросы органической химии 143
Синтетическая органическая химия 153
Природные вещества и их синтетические аналоги 219
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
Общие вопросы 259
Процессы и аппараты химической технологии 259
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование 271
Коррозия. Защита от коррозии 275
Подготовка воды. Сточные воды 285
Техника безопасности. Санитарная техника . . 289
Химико-технологические вопросы ядерной техники 293
Элементы. Окислы. Минеральные кислоты, основания, соли 294
Удобрения 302
Люминесцентные материалы 304
Производство катализаторов и сорбентов . . . 304
Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока . . 304
Керамика. Стекло. Вяжущие вещества. Бетоны 314
Получение и разделение газов 338
Промышленный органический синтез 339
Промышленный синтез красителей 359
Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики 364
Пестициды 381
Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика 391
Фотографические материалы 394
Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. Средства химической защиты . . . —
Переработка твердых горючих ископаемых 396
Переработка природных газов и нефти. Моторное и ракетное топливо. Смазки 404
Лесохимические производства. Гидролизная промышленность 424
Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты 427
Углеводы и их переработка 437
Бродильная промышленность 441
Пищевая промышленность 447
Синтетические полимеры. Пластмассы 468
Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия . . 485
Каучук натуральный и синтетический. Резина 491
Искусственные и синтетические волокна . . . 495
Целлюлоза и ее производные. Бумага 498
Крашение и химическая обработка текстильных материалов 515
Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки 525
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ 527
НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ . . . —
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 541
УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ 557

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-В

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

GENERAL
PHYSICAL CHEMISTRY
- General
- Some Subatomic Phenomena
- Atom
- Molecule Chemical Bond
- Crystals
- Liquids. Amorphous Substances. Gases
- Radiochemistry. Isotopes
- Thermodynamics. Thermochemistry. Equilibria Physico-Chemical Analysis. Phase Transitions
- Kinetics. Combustion. Explosions. Topochemistry. Catalysis
- Radiation Chemistry. Photochemistry. Theory of Photographic Process
- Solutions. Theory of Acids and Bases
- Electrochemistry
- Surface Phenomena. Adsorption. Chromatography. Ion Exchange
- Colloid Chemistry. Disperse Systems

INORGANIC CHEMISTRY. COMPLEX COMPOUNDS
COSMOCHEMISTRY. GEOCHEMISTRY. HYDROCHEMISTRY
ANALYTICAL CHEMISTRY
- General
- Analysis of Inorganic Substances
- Analysis of Organic Substances

LABORATORY EQUIPMENT. INSTRUMENTATION
ORGANIC CHEMISTRY
- Theoretical Organic Chemistry
- Organic Synthesis
- Natural Compounds and Their Synthetic Analogues

CHEMICAL TECHNOLOGY. CHEMICAL PRODUCTS AND THEIR APPLICATIONS
- General
- Chemical Engineering
- Instruments and Automation
- Corrosion. Corrosion Control
- Water Treatment. Sewage
- Safety and Sanitation
- Chemical and Technological Aspects of the Nuclear Industry
- Elements. Oxydes. Mineral Acids, Bases, Salts
- Fertilizers
- Luminescent Materials
- Catalysts and Sorbents
- Electrochemical Industries. Electroplating. Galvanic Cells
- Ceramics. Glass. Binding Materials. Concrete
- Production and Separation of Gases
- Industrial Organic Synthesis
- Industrial Synthesis of Dyes
- Pharmaceuticals. Vitamines. Antibiotics
- Pesticides
- Perfumes and Cosmetics. Essential Oils
- Photographic Materials
- Explosives. Pyrotechnical Compounds. Chemical Defence Agents
- Chemical Processing of Solid Fossil Fuels
- Chemical Processing of Natural Gases and Petroleum. Motor and Rocket Fuels. Lubricants
- Chemical Wood Products. Hydrolysis Industry
- Fats and Oils. Waxes. Soaps and Detergents. Flotation Agents
- Carbohydrates and Their Processing
- Fermentation Industry
- Food Industry
- Synthetic Polymers. Plastics
- Lacquers. Paints. Coatings
- Caoutchouc, Natural and Synthetic. Rubber
- Artificial and Synthetic Fibres
- Cellulose and Its Derivatives. Paper
- Dyeing and Chemical Treatment of Textile Materials
- Leather. Fur. Gelatine. Tanning Materials. Industrial Proteins

HIGH POLYMER CHEMISTRY
NEW BOOKS
AUTHOR INDEX
INDEX OF PATENTEES

Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B

РЕ

Реферат

МЕТО

56313. Ро
закономер
Диалект.
политизда
56314. Му
XVI в. П
мукомоль
вып. 6, 4
Приведен
Мещанинов
записано 2
производит
автора).
56315. Ос
мышленн
истории,
56316. Фл
мых. Гл
1917—195
Обзор на
Библ. 81 на
56317. 40
Левон
Lewon
(польск.)
56318. До
СССР за
заведени
56319. Мо
Иржич
№ 11, 91-
56320. Лу
Jakub Th
1958, 11,
К 100-ле
56321. Н.
нефтезав
1958, № 4
Из истор
нефти в Р
бойников —
1824—1842
вую нефте
в Балахана
риалы. Биб

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 56313—59784 **№ 17** **10 сентября 1958 г.**

I

(Рефераты 56313—57294)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

56313. **Роль биохимических процессов в познании закономерностей жизни. Сисакян Н. М.,** В сб.: Диалект. материализм и соврем. естествозн. М., Госполитиздат, 1957, 251—289

56314. **Мукомольная промышленность Пскова в XVI в. Пономарев Н. А.,** Тр. Научно-техн. о-во мукомольн. и круп. пром-сти и элеват. х-ва, 1958, вып. 6, 44—50

Приведены сведения по писцовой книге писцов Мещанинова-Морозова и Дровина (1585—1587 гг.), где записано 25 действующих водяных мельниц общей производительностью 45 *т* зерна за 24 часа (оценка автора). Д. Т.

56315. **Освоение Хибин и создание апатитовой промышленности в СССР. Соловьев П. В.,** Вопр. истории, 1958, № 2, 45—59

56316. **Флотационное обогащение полезных ископаемых. Глембоцкий В. А.,** В сб.: Сов. горн. наука, 1917—1957, М., Углетехиздат, 1957, 543—580

Обзор научных исследований в СССР за 40 лет. Библ. 81 назв. Д. Т.

56317. **40 лет сахарной промышленности в СССР. Левон** (40 lat przemysłu cukrowniczego w ZSRR. Lewon Józef), Gaz. cukromn., 1958, 60, № 1, 6—7 (польск.)

56318. **Достижения бродильной промышленности СССР за 40 лет. Мальцев П. М.,** Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 5—13

56319. **Молочная промышленность Сибири за 40 лет. Иржичко В. И.,** Тр. Омского с.-х. ин-та, 1957, 31, № 11, 91—101

56320. **Луи-Жак Тенар. Романовский** (Ludwik Jakub Thenard. Romanowski Henryk), Chemik, 1958, 11, № 2, 50—51 (польск.)

К 100-летию со дня смерти (1857 г.). Д. Т.

56321. **Н. И. Воскобойников и первый бакинский нефтезавод. Екимов А. А.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1958, № 4, 141—151 (рез. англ.)

Из истории нефтепереработки и развития науки о нефти в России в 30-х годах XIX в. Ник. Ив. Воскобойников — горный инженер и геолог, служил в 1824—1842 гг. на Кавказе, предложил и построил первую нефтеперегонную установку, пущенную в 1837 г. в Балаханах. В статье использованы архивные материалы. Библ. 15 назв. Д. Т.

56322. **Д. Н. Абашев и его вклад в развитие учения о растворах. Кипнис А. Я.,** Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 730—733

К 100-летию исследований жидкостных р-ров. Библ. 31 назв. См. также РЖХим, 1957, 33390. Д. Т.

56323. **Петер Грисс и его время. Вицингер-Ауст** (Peter Griess und seine Zeit. Wizinger-Aust R.), Angew. Chem., 1958, 70, № 8, 199—204 (нем.)

К 100-летию со времени получения И. П. Гриссом (1829—1888) первого диазосоединения. Д. Т.

56324. **Петер Грисс и диазосоединения. Сто лет химии диазосоединений. Пфейль** (Peter Grieß und die Diazoverbindungen. 100 Jahre Diazochemie. Pfeil E.), Chem. Labor. und Betrieb, 1958, 9, № 4, 133—143 (нем.)

56325. **Сто лет диазосоединений. Уорд, Рандалл** (A century of diazo compounds. Ward E. R., Randall J. L.), Discovery, 1958, 19, № 4, 155—161 (англ.)

56326. **Связи Д. И. Менделеева с Горной академией во Фрейберге. Лисснер** (Die Beziehungen D. J. Mendelejeffs zur Bergakademie in Freiberg. Lissner Anton), Bergakademie, 1957, 9, № 7, 380—382 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 38532. Д. Т.

56327. **Памяти А. Е. Чичибабина. Делепин** (Hommage de la Société Chimique de France à Alexis Tchitchibabine (1871—1945) Delépine M.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 407 (франц.)

Отмечаются, главным образом, выдающиеся исследования А. Е. Чичибабина (1871—1945) в области химии пиридина и его производных. См. также РЖХим, 1958, 31325; 1956, 8930. Д. Т.

56328. **Жизнь и деятельность Д. Н. Прянишникова. Кедров-Зихман О. К.,** Удобрение и урожай, 1958, № 5, 32—36

К 10-летию со дня смерти выдающегося агрохимика, академика Дмитрия Николаевича Прянишникова (1865—1948).

56329. **Д. Н. Прянишников — классик советской агрохимии. Петербургский А. В.,** Удобрение и урожай, 1958, № 5, 37—43

56330. **Вопросы биохимии растений в трудах Д. Н. Прянишникова. Дикусар И. Г.,** Удобрение и урожай, 1958, № 5, 44—48

56331. Роль Д. Н. Прянишникова в строительстве советской туковой промышленности. Вольфкович С. И., Удобрение и урожай, 1958, № 5, 55—59

56332. К. В. Георгиу. Будяну (C. V. Gheorghiu (1894—1956). Budeanu C. H.), An. ştiinţ. Univ. Iaşi, 1956, Sec. 1, 2, № 1-2, I—IX (рум.)

Очер жизни и деятельности проф. К. В. Георгиу (1894—1956), зав. кафедрой органич. химии хим. фак-та Ясского ун-та, чл.-корр. Академии РНР. Приведен список работ. Д. Т.

56333. Карл-Фридрих Бонхёффер. Шваб (Karl Friedrich Bonhoeffer. Schwab G.-M.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 3, 222—224 (нем.)

Очерк научной деятельности (вводная статья к номеру журнала, посвященному его памяти); портрет. См. также РЖХим, 1957, 70802; 1958, 6, 31338. Д. Т.

56334. Петр Андреевич Волков. Борнеман И., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 2, 259; Изв. АН СССР, Сер. геол., 1958, № 4, 103

Некролог П. А. Волкова (1889—1957), видного химика-аналитика и технолога в области переработки минерального сырья (Ин-т геол. наук АН СССР). Д. Т.

56335. Луис Пиллемер, иммунохимик. Эккер (Louis Pillemer, immunochemist. Ecker E. E.), Science, 1958, 127, № 3294, 328—329 (англ.)

Некролог Л. Пиллемера (1908—1957), проф. биохимии ун-та в Кливленде, шт. Огайо, США. Д. Т.

56336. Александр Федорович Соседко. Бельков И. В., Сидоренко А. В., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 4, 102—103

Некролог А. Ф. Соседко (1901—1957), исследователя в области минералогии и геохимии (Якутский филиал АН СССР). Д. Т.

56337. Яков Иосифович Ольшанский. Лапин В. В., Цветков А. И., Изв. АН СССР, Сер. геол., 1958, № 4, 104

Некролог д-ра хим. наук Я. И. Ольшанского (1912—1958), исследователя в области физ. и геохимии (Ин-т геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР). Д. Т.

56338. Клод Фромажо. Денюэлль (Claude Fromageot. 1899—1958. Desnuelle P.), Biochim. et biophys. acta, 1958, 27, № 3, 437—438 (франц.)

Некролог К. Фромажо (1899—1958), видного исследователя в области биохимии, проф. биологической химии Сорбонны. Д. Т.

56339. Профессор Клод Фромажо. Блашко (Prof. Claude Fromageot. Blaschko H.), Nature, 1958, 181, № 4607, 454—455 (англ.)

Некролог. Д. Т.

56340. Клод Фромажо (Claude Fromageot (1899—1958). A.-R. P.), Ann. Inst. Pasteur, 1958, 94, № 4, 500—502 (франц.)

Некролог. Д. Т.

56341. Основатель биохимии молока в СССР. Давидов Р. Б., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 399—403

К 70-летию проф. Г. С. Инихова. См. также РЖХим, 1957, 33400. Д. Т.

56342. 65-летие профессора Артура Зимона. Лейбниц (Professor Dr. Arthur Simon zum fünfundsechzigsten Geburtstage. Leibnitz E.), J. prakt. Chem., 1958, 5, № 5-6, 209—211 (нем.)

А. Зимон (род. 1893) — исследователь в области неорганич. химии (Дрезденское высшее технич. уч-ще). Краткий очерк научной и пед. деятельности. Д. Т.

56343. Леонид Михайлович Миропольский. — Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. геол. н., 1957, № 6, 5—16

К 60-летию со дня рождения проф. Л. М. Миропольского (род. 1896) — исследователя в области геохимии, минералогии и др. геологических наук, зав. кафедрой минералогии и петрографии Казанского ун-та. Приведен список опубликованных трудов. Д. Т.

56344. 60-летие профессора Курта Тёйфеля. Поглоудек-Фабини (Professor Dr. Kurt Täufel 65 Jahre alt. Pohloudek-Fabini R.), Pharmazie, 1957, 12, № 12, 851 (нем.)

См. также РЖХим, 1958, 42197. Д. Т.

56345. К пятидесятилетию А. М. Голдовского. — Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 3, 48

Профессор А. М. Голдовский (род. 1908) — специалист и исследователь в области химии и технологии растительных масел (Всес. н.-и. ин-т жиров). Д. Т.

56346. Изучение природных соединений в Чехословацкой Академии наук. Пигулевский Г. В., Вестн. АН СССР, 1958, № 3, 84—85

Краткий очерк на основе посещения лаборатории природных соединений Хим. ин-та Чехословацкой АН. Д. Т.

56347. Женщины-химики в Новой Зеландии. Кидсон (Women in chemistry in New Zealand. Kidson Elsa B.), J. N. Z. Inst. Chem., 1958, 22, № 1, 15—3[illegible] (англ.)

Полное изложение доклада (см. РЖХим, 1958, 38543). Д. Т.

56348. Специализация по керамике в Массачусетском технологическом институте. Кингери, Нортон (Ceramics at M. I. T. Kingery W. D., Norton F. H.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 37, № 1, 34—3[illegible] (англ.)

Сведения об учебных планах, экзаменационных и диссертационных требованиях, составе дипломантов и их предшествующей подготовке, н.-и. работе в области керамики. Д. Т.

56349. Некоторые вопросы связи преподавания физики и химии. Габриэлян А., Советакан манкаварж, Сов. педагог, 1958, № 3, 32—36 (арм.)

56350. Пространственные модели диаграмм состояния. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н., Вестн. высш. школы, 1958, № 4, 62—63

Приведены чертежи и описано изготовление моделей, рекомендуемых для учебных целей. Д. Т.

56351. Опыт производственной практики учащихся средней школы на химических заводах. Эпштейн Д. А., Клещева Е. П., Докл. Акад. пед. наук РСФСР, 1958, № 1, 5—8

56352 К. Общая химическая технология. Часть 2. Технология органических веществ. Драган, Скупинский (Technologia ogólna chemiczna. Cz. 2. Technologia organiczna. Dragan Czesław, Skupiński Stefan. Warszawa, PWT, 1957, 468 s., il., 28 zł.) (польск.)

56353 К. Развитие физической химии на Украине за 40 лет Советской власти. Стражеско Д. Н., Турченко Я. И. (Розвиток фізичної хімії на Україні за 40 років. Рядянської влади. Стражеско Д. М., Турченко Я. І., Київ, АН УРСР, 1957, 48 стор., 60 коп.) (укр.)

См. также: Статистич. методы: аналитич. химия 57106—57109; технол. красок 59359; окраска 59394; целл.-бум. произ-во 59517, 59574, 59577, 59579. Организация н.-и. работ: угли 58606; краски 59359. Классификация, терминология, обозначения: физ. химия 56365; хладагенты 57704; коррозия 57778; глины 58102; угли 58598—58600; кожи 59679. История: консервирование 59038. Персоналии: Курнаков Н. С. 56695. Ассоциации: минералогия 57022. Институты: керамика 58152; бетон 58272; фармацевтич. химия 58401. Конференции: структура и реакц. способность 56406; радиоизотопы в научн. исслед. 56615, 56616; минералогия 57022; техн. безоп. 57875, 57889; аэрозоли 57889; аналитич. методы в сах. произ-ве 58943; обработка пищ. продуктов иони-

зир. излучением 59035; пищ. пром-сть 59021, 59052; пластмассы 59305; коррозия 59373; пигменты 59373; кож. произ-во 59678. Преподавание: прибор для получения H_2S 57117. Учебная литература: органич. химия 57331, 57526; аналитич. химия 57133; фототехнология 58589; химия нефти 57526. Справочн. издания: произ-во хим. волокон 59496. Стандартизация: классиф. кож 59679

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

56354. **New Zealand Journal of Science (Новозеландский научный журнал).** Dept Scient. and Industr. Res. Wellington, Wingfield Press (англ.)
Ежеквартальный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 20 шилл. в год. (Сокращенное название в РЖ — New Zealand J. Sci.). Д. Т.

56355. **Инженерно-физический журнал.** **Минск,** АН БССР
Ежемесячный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 72 р. в год (Сокращенное название в РЖ — Инж.-физ. ж.). Д. Т.

56356. **Известия высших учебных заведений Министерства высшего образования СССР. Геология и разведка.** М., Моск. геол.-развед. ин-т
Ежемесячный журнал: выходит с 1958 г. Подписная плата 60 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Геология и разведка). Д. Т.

56357. **Известия высших учебных заведений Министерства высшего образования СССР. Цветная металлургия.** Орджоникидзе
Д. Т.
Двухмесячный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 60 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия).

56358. **Известия высших учебных заведений Министерства высшего образования СССР. Лесной журнал.** Архангельск, Арханг. лесотехн. ин-т
Двухмесячный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 60 р. в год. В журнале имеется отдел, посвященный хим. переработке древесины. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журнал). Д. Т.

56359. **Известия высших учебных заведений Министерства высшего образования СССР. Технология легкой промышленности.** Киев
Двухмесячный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 60 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легкой пром-сти). Д. Т.

56360. **La France et ses parfums. (Парфюмерия Франции). Revue bimestrielle de parfumerie et de cosmétologie.** Ed. soc. éd. parfum. et cosmétol., Lyon. Paris, Archat (франц.)
Двухмесячный журнал, посвященный вопросам парфюмерии и косметологии (технич. журнал французской пром-сти парфюмерного сырья). Выходит с 1957 г. (первый номер — октябрь). Подписная плата: для Франции 1750 фр., для заграницы 2500 фр. в год. (Сокращенное название в РЖ — France et parfums). Д. Т.

56361. **Revista gospodăriilor agricole de stat (Журнал государственных сельскохозяйственных предприятий).** (Publicaţie lunară de îndrumare tehnică şi informaţii. Min. agric. şi silvicult. Departamentul gostat. Bucureşti (рум.)
Ежемесячный журнал технич. инструктажа и информации, издаваемый отделом госхозов Мин-ва сельского и лесного х-ва РНР. Цена номера 3 леи. (Сокращенное название в РЖ — Rev. gospod. agric. stat). Д. Т.

56362. **Здравоохранение. Пэзиря сэнэтеций.** М-во здравоохр. МолдССР. Кишинев (русск., молд.)
Медицинский научно-практический журнал на русском и молдавском языках. Двухмесячный; выходит с 1958 г. Подписная плата 18 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Здравоохранение. Пэзиря сэнэтеций). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

56363. **Двухчастичные приближения задачи многих тел. I.** Бренинг (Zweiteilchennäherungen des Mehrkörperproblems I. Brenig W.), Nucl. Phys., 1957, 4, № 3, 363—374 (нем.; рез. англ.)

56364. **К вопросу фотометрического определения молекулярного веса органических соединений.** Банковский Ю. А., Изв. АН Латв. ССР, 1957, № 8, 137—142 (рез. лат.)
Автор распространил описанный ранее метод (Cunningham K. и др., J. Chem. Soc., 1951, 2305) на определение мол. веса органич. оснований, р-ры которых не подчиняются закону Бера. В основе метода лежит применение калибровочного графика (КГ), который строят на основании результатов фотометрирования серии р-ров стандартного препарата (СП). СП может относиться к тому же классу, что и исследуемые в-ва. Интенсивность и положение полосы поглощения группы, содержащейся в СП и исследуемых в-вах, не должны зависеть от их мол. веса. Вес присоединенной группы в навеске исследуемого в-ва находят фотометрич. методом с применением КГ. Зная ее мол. вес, рассчитывают мол. вес исследуемого в-ва. С применением в качестве СП пикриновой к-ты определены мол. веса ряда пиридоновых оснований, пикраты которых фотометрировались в щел. р-ре при 18°. Лучшие результаты дает применение в качестве СП солей висмутойодистоводородной к-ты (I), кислые р-ры которой дают кристаллич. яркоокрашенные соли со многими органич. основаниями. Для построения КГ в этом случае можно пользоваться ацетоновыми р-рами солей I с диметиламином, диэтиламином, пиридином или пиперазином. Н. Полянский

56365. **«Депозиция» — предлагаемый антоним термина «сублимация».** Мак-Доналд («Deposition» — a proposed antonym for «sublimation». McDonald James E.), Amer. J. Phys., 1958, 26, № 2, 131—132; J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 170 (англ.)
Антонимами слов «плавление», «испарение» являются слова «затвердевание», «конденсация». Общеупотребительного термина, обозначающего процесс, обратный испарению кристаллов, нет. Автор предлагает для обозначения этого процесса в качестве антонима слова «сублимация» пользоваться термином «депозиция» (deposition). М. Баранаев

56366 К. **Успехи физики. Том 20.** Ред. Стикленд (Reports on progress in physics. Vol. 20. Ed. Stickland A. C. London, Phys. Soc., 1957, 568 pp., ill., 3 L, 3 sh.) (англ.)
Реймс (Raimes S.), Теория колебаний плазмы в металлах; Уилкс (Wilks J.), Теория жидкого He^4; Тей-

лор (Taylor A. E.), Протоны с высокой энергией; Хар (Haar ter D.), Теории коллективных явлений; Далиц (Dalitz R. H.), *K*-мезоны и гипероны, их сильное и слабое взаимодействие; Баггьюли, Оуэн (Bagguley D. M. S., Owen J.), Микроволновые свойства твердых тел; Кортни-Пратт (Courtney-Pratt J. S.), Обзор методов высокоскоростной фотографии; Митчелл (Mitchell J. W.), Фотографическая чувствительность; Добс, Джонс (Dobbs E. R., Jones G. O.), Теория и свойства твердого аргона. В. Ш.

56367 К. Применение ультраакустики к исследованию вещества. Вып. 6. Ред. **Н о з д р е в В. Ф., К у д р я в ц е в Б. Б.** М., Моск. обл. пед. ин-т, 1958, 240 стр., илл., 5 р.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

56368. Угловое распределение ионов N^{13} реакции $Mg^{25}(N^{14},N^{13})Mg^{26}$. Х а л б е р т, З у к к е р (Angular distribution of N^{13} from N^{14} on Mg^{25}. H a l b e r t M. L., Z u c k e r A.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 2, 336—341 (англ.)

Измерено угловое распределение ионов N^{13} в р-ции $Mg^{25}(N^{14}, N^{13})Mg^{26}$ при энергии бомбардирующих ионов N^{14} с *E* 27,9 *Мэв*. После бомбардировки измерялась β-активность фольг. Захват N^{13} идентифицировался по 10 мин. $T_{1/2}$. Присутствие изотопов с близким $T_{1/2}$ 9,5 мин. Mg^{27}; 6,6 мин. Al^{29} и 7,7 мин. K^{38} — маловероятно. Найдено, что остаточное ядро Mg^{26} образуется в возбужденных состояниях, причем чем больше угол испускания N^{13}, тем с большей вероятностью ядро Mg^{26} образуется в более высоких возбужденных состояниях. Таким образом, большая часть этих процессов происходит без касания ядер в обычном смысле. Резюме авторов

56369. Распад Ir^{192}. М р а з (Az Ir^{192} bomlása. M r á z J ó z s e f), Magyar tud. akad. Közp. fiz. kutató int. közl., 1957, 5, № 3, 338—343 (венг.)

56370. Анизотропия и поляризация γ-лучей, испускаемых ориентированными ядрами Mn^{52}. Х е й с к а м п, Д и д д е н с, С е в е р и н с, М и д е м а С т е н л а н д (Anisotropy and polarization of gamma rays emitted by orientated ^{52}Mn nuclei. H u i s k a m p W. J., D i d d e n s A. N., S e v e r i e n s J. C., M i e d e m a A. R., S t e e n l a n d M. J.), Physica, 1957, **23**, № 7, 605—621 (англ.)

В результате измерений анизотропии распределения интенсивности γ-лучей, испускаемых поляризованными ядрами Mn^{52}, определено значение ядерного магнитного момента, найденное равным $\mu = 2,8\ (+0,8; -0,5)\,\mu_N$. Показано, что на основании измерения круговой поляризации γ-лучей, магнитный момент положителен. Измерениями линейной поляризации γ-лучей установлено, что соответствующие γ-переходы принадлежат к типу *E*2. Резюме авторов

56371. Распад Y^{90}. Переход 0+ → 0+ в Zr^{90}. Член Фирца. I. Переход 0+ → 0+ в Zr^{90}. Ю а с а, Л а б е р р и г - Ф р о л о в а, Ф ё в р е (Desintegration de ^{90}Y. Transition 0+ → 0+ dans ^{90}Zr. Terme de Fierz. I. Transition 0+ → 0+ dans ^{90}Zr. Y u a s a T., m-lle, L a b e r r i g u e - F r o l o w J., m-lle, F e u v r a i s L.), J. phys. et radium., 1957, 18, № 8-9, 498—504 (франц.)

При помощи β-спектрометра с толстой магнитной линзой и люминесцентного γ-спектрометра изучен распад Y^{90}. Показано, что интенсивность γ-квантов с *E* меньше 73 *Мэв* меньше, чем 10^{-5} от полной интенсивности электронов. Обнаружены электроны конверсии, соответствующие переходу с *E* 1,734 ± 0,005. Показано, что первым возбужденным состоянием Zr^{90} является состояние 0+. И. Лемберг

56372. Реакция (γ,α) на Tl. Э л ь - С и у ф и, Э р д ё ш, Ш т о л л ь (Der (γ,α)-Prozess an Thallium. E l S i o u f i A., E r d ö s P., S t o l l P.), Helv. phys. acta, 1957, **30**, № 4, 266 (нем.)

Р-ция $Tl^{205}(\gamma,\alpha)Au^{201}$ и $Tl^{205}(\gamma,n\alpha)Au^{200}$ были исследованы на бетатроне на 32 *Мэв*. Кривые выходы были найдены по измерениям наведенной активности Au, выделенной химически. Обнаружено, что кривая сечения р-ции (γ,α) имеет резонансный характер, достигая в максимуме при 26 *Мэв* 100 *μбарн*. Это является неожиданным, так как сечение поглощения γ-лучей имеет в этой области монотонный характер. Возможно, что спад в сечении (γ,α) при 26 *Мэв* начинается из-за конкуренции со стороны р-ции (γ, *n*α). Б. Юрьев

56373. Рассеяние протонов 9,5 *Мэв* на N. А н в а р, Х о с с е й н, К а м а л (Scattering of 9.5 Mev protons by nitrogen. A n w a r, H o s s a i n, K a m a l A. N.), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 11, 553—559 (англ.)

Методом ядерных эмульсий изучено рассеяние протонов 9,5 *Мэв* на N. Обнаружены уровни ядер N^{14} с *E* 2,36 ± 0,03; 3,93 ± 0,05; 4,91 ± 0,03; 5,15 ± 0,02; 5,49 ± ± 0,02; 5,77 ± 0,03; 6,05 ± 0,02; 6,20 ± 0,03; 6,48 ± 0,05; 6,75 ± 0,03 и 7,01 ± 0,05 *Мэв*. Измерено угловое распределение протонов, упруго рассеянных на N^{14}. Для протонов, неупруго-рассеянных на N^{14} и отвечающих образованию ядра в состоянии с *E* 3,9 *Мэв*, получено асимметричное угловое распределение. Г. Соколик

56374. Реакции (γ,*np*) на Mo^{92} и Zn^{66}. э л ь - С и у ф и, Э р д ё ш, Ш т о л л ь ((γ,*np*)-Prozesse am Mo^{92} und Zn^{66}. E l S i o u f i A., E r d ö s P., S t o l l P.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 4, 264—265 (нем.)

Сечения р-ций $Mo^{92}(\gamma,np)$ и $Zn^{66}(\gamma,np)$ под действием тормозного излучения от бетатрона на 32 *Мэв* определялись путем измерения активности образующихся ядер. Кривая сечения р-ции $Zn^{66}(\gamma,np)Cu^{64}$ имеет максимум при 27 ± 0,5 *Мэв* с полушириной 3,7 *Мэв*. Интегральное сечение этой р-ции $\sigma_{\text{инт}}$ = = 0,02 *Мэв-барн*. В случае р-ции $Mo^{92}(\gamma,np)Nb^{90}$ $\sigma_{\text{инт}}$ = =0,02 *Мэв-барн*. Полученные сечения меньше сечений соответствующих р-ций (γ, 2*n*) в согласии со статистич. теорией. Б. Юрьев

56375. Методы ориентации ядер. Ш а ф р а т а (Metody orientace jader. Š a f r a t a S t a n i s l a v), Českosl. časop. fys., 1958, 8, № 1, 112—138 (чешск.)

56376 Д. Схема распада Yb^{169}. Т о л б о й (Decay scheme of Yb^{169}. T a l b o y J a m e s H. I r - A b s t r. doct. diss., Iowa State Coll., 1956) (англ.)

С помощью β-спектрометра с промежуточным изображением и люминесцентного спектрометра исследованы излучения, сопровождающие K-захват Yb^{169}. По электронам внутренней конверсии и фотоэлектронам наблюдены γ-лучи с *E* 10,3; 14,8; 21,1; 59,1; 65,0; 77,7; 81,0; 92,5; 110,0; 119,5; 132,8; 159,9; 176,8; 198,8; 217,8; 265,2 и 308,6 *кэв*. Изучена схема уровней Yb^{169}. Метастабильное состояние с *E* 383,2 *кэв* имеет $T_{1/2}$ 0,658 ± ± 0,024 μ сек. И. Ваханский

См. также: раздел Изотопы

АТОМ

Редактор *П. М. Яшин*

56377. Теоретическое исследование мезоатома гелия. Д е м е р, Л а в а л л ь (Étude théorique de l'atome mésique d'hélium. D e m e u r M., L a v a l l e R.), Bull.

cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, **43**, № 7, 458—470 (франц.; рез. англ.)

Движение электронов в мезоатоме гелия рассматривается в адиабатич. приближении, так как скорость мезона много меньше скорости электронов. Волновая функция электронов вычисляется вариационным методом, в качестве пробной функции используется экспонента с двумя параметрами. Исследуются переходы электрона между различными состояниями, сопровождаемые переходами мезона вместо обычного электромагнитного излучения. Этот эффект существенен, когда мезон находится близко к K-орбите электрона. Разложение матричного элемента по мультиполям показывает, что основную роль при этом играют электрич. переходы. В. Чичерин

56378. **Электронная структура атома Po. Гашпар, Молнер** (Electronic structure of the Po atom. Gáspár R., Molnár K.) Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 7, № 4, 455—462 (англ.; рез. русск.)

Вычисляются одноэлектронные волновые функции и собственные значения энергии электронных орбит атома Po в универсальном потенциальном поле, полученном ранее одним из авторов (РЖХим, 1955, 20543). Вычислена также диамагнитная восприимчивость подоболочек Po^{6+}, причем суммарная восприимчивость оказывается равной $-45{,}683 \cdot 10^{-6}$ *см/моль*. А. Зимин

56379. О рассеянии **нейтрона атомом водорода. Руссопулос** (Sur la diffusion d'un neutron par un atome d'hydrogène. Roussopoulos Paul N.), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 473—474 (франц.)

При столкновении нейтрона с атомом H отклонившийся при столкновении протон взаимодействует с электроном, что должно приводить к изменению вероятности рассеяния по сравнению с рассеянием на свободном протоне. Анализируя первое приближение Борна для амплитуды упругого рассеяния, автор показывает, что влияние связанного электрона существенно при больших энергиях и больших углах рассеяния. Физически эффект является следствием того, что радиус атома H намного больше радиуса действия ядерных сил. А. Чичерин

56380. **Захват электронов и ионизация при взаимодействии однозарядных положительных ионов с атомами газа. Федоренко Н. В., Афросимов В. В., Каминкер Д. М.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 9, 1929—1940

См. РЖФиз, 1957, 12343.

56381. **Ионизация газов ионами He^+, Ne^+ и Ar^+ с образованием многозарядных ионов при однократном взаимодействии. Федоренко Н. В., Афросимов В. В.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 9, 1941—1954

См. РЖФиз, 1957, 12344.

56382. **Влияние ступенчатых процессов на интенсивности спектральных линий ртути, кадмия и цинка. Семенова О. П., Виленская Т. В.,** Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1956, вып. 35, 213—225

56383. **Влияние ступенчатых процессов на интенсивность некоторых спектральных линий цинка. Семенова О. П., Виленская Т. В.,** Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1956, вып. 35, 95—100

56384. **Тонкая структура однократно ионизированного гелия. Липуэрт, Новик** (Fine structure of singly ionized helium. Lipworth Edgar, Novick Robert), Phys. Rev., 1957, **108**, № 6, 1434—1448 (англ.)

Измерено расстояние (S) между энергетич. уровнями $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ для однократно ионизированного атома He. Атомы He в резонаторе возбуждались электронной бомбардировкой (энергия электронов 300 *эв*). Часть из них ионизировалась и переходила на метастабильный уровень $2^2S_{1/2}$. Внешнее магнитное поле (от 12 400 до 18 800 *гс*) расщепляло уровни $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$. Приложенное радиочастотное поле (29 304 *Мгц*) возбуждало переходы между зеемановскими уровнями. При этом ионы переходили в основное состояние $1^2S_{1/2}$ с испусканием 40,8 *эв* фотонов. Это излучение регистрировалось фотоумножителем. Для увеличения отношения сигнала к шуму применялось синхронное детектирование. Полученное значение величины S равно $14040{,}2 + 4{,}5$ *Мгц*, что согласуется с результатами предыдущих измерений, но отличается от теоретич. величины. Показано, что это противоречие может быть устранено введением релятивистского члена $\alpha(\alpha Z)^6 \ln(\alpha Z)$. Н. Померанцев

56385. **Новые данные о функциях возбуждения линий гелия. Фриш С. Э., Яхонтова В. Е.,** Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 3, 402—404

С помощью установки, описанной ранее (РЖФиз, 1955, 17651), в которой заменено построение кривых по отдельным точкам автоматич. записью на самописце, измерены функции возбуждения 13 линий He I. Большая часть кривых функций возбуждения имеет добавочный максимум или излом кривой, расположенный вблизи крит. потенциала. Сделаны некоторые заключения относительно оптич. функций возбуждения отдельных энергетич. уровней He I. Н. Яшин

56386. **Спектрохимия актиния. Меггерс** (The spectrochemistry of actinium. Meggers William F.), Spectrochim. acta, 1957, **10**, № 2, 195—206 (англ.)

Изучен спектр Ac в дуге, искре и полом катоде в области 2558,08—7866,10A и приведены длины волн и относительные интенсивности 109 наиболее сильных линий (интенсивность более 100). Дана классификация наблюденных линий: 5 отнесено к AcO, 32 — к AcI, 63 — к AcII, 7 — к AcIII и 2, по-видимому, принадлежат AcIV. Приведены энергетич. уровни AcI, AcII и AcIII. Дана интерпретация самых сильных линий: AcI (интенсивность в дуге или полом катоде линии 4179,98 A равна 1000) — переход $6d7s^{2\,2}D_{1^1/_2}$ — $6d7s(a^3D)7p^2F_2{}^0{}_{1/2}$; AcII (4088,44 A, интенсивность в искре 3000) ($6d7s^3D_3 - 7s(^2S)7p^3P_2{}^0$): AcIII (2626,44 A, интенсивность в искре 5000) ($7s^2S_{0^1/_2} - 7p^2P_1{}^0{}_{1/2}$). Д. Горбенко

56387. **Спектры флуоресценции урана, нептуния и кюрия. Конвей, Уолман, Каннингем, Шалимов** (Fluorescence spectra of uranium, neptunium, and curium. Conway John G., Wallmann James C., Cunningham B. B., Shalimoff George V.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1416—1417 (англ.)

Описана флуоресценция U, Ne и Cm в области 3000—8000A при внедрении U^{3+}, Np^{3+} (Np^{237}) и Cm^{3+} (Cm^{244}) в решетку $LaCl_3$. Спектры флуоресценции возбуждались УФ-светом. В случае Cm^{3+} был получен также спектр поглощения в области 3776—3835 A и спектр люминесценции под действием собственного α-излучения, идентичный спектру флуоресценции. В соответствии с предложенной интерпретацией мультиплетное расщепление Cm^{3+} (основное состояние $^8S_{7/2}$) обусловлено расщеплением возбужденных уровней в поле кристаллич. решетки. Группа из трех линий в области 4600A возникает при переходе с уровня с $J = 5/2$ (по-видимому, $^6P_{5/2}$), группа из четырех линий в области 4600 A с $J = 7/2$ ($^6P_{7/2}$) и 2 дублета (3830 и 3780A) с $J = 3/2$ (^6P, ^6D, ^6F или ^6G; возможно также ^4S, ^4P, ^4D, ^4F или ^2P, ^2D). Основное состояние Np^{3+}, $^5I_4$. Выше основного состояния предполагаются 2 уровня (60 и 110 $см^{-1}$). Уровень 19870^{-1} *см* не расщепляется и имеет $J = 0$ ($^5D_0$; воз-

можно $^3P_0$ или $^1S_0$). Дублет 16 070 *см*$^{-1}$ (расщепление 25 *см*$^{-1}$) имеет $J = 1$ (^5F, ^5D, ^5P, ^3D, ^3P, ^3S или ^1P).

Д. Горбенко

56388. Эмиссионный *K*-спектр металлического лития. Бидо, Томбулян (*K*-emission spectrum of metallic lithium. Bedo D. E., Tomboulian D. H.), Phys. Rev., 1958, 109, № 1, 35—40 (англ.)

В области 60—600 А исследован эмиссионный спектр нанесенной испарением фольги из металлич. Li. Фотометрически определено распределение интенсивности $I(E)$ в *K*-полосе. Для зависимости $I(E)/\nu^2$ получены следующие результаты: полоса имеет максимум при 54,02 *эв* (229,50 А); при 54,58 *эв* интенсивность равна половине интенсивности в максимуме; на расстоянии 1,18 *эв* в сторону высоких энергий интенсивность полосы равна нулю. В соответствии с ранними исследованиями полоса не имеет резкой границы с коротковолновой стороны. В спектре обнаружена также вторая полоса, сходная по форме с первой и имеющая максимум при 82,83 *эв*.

Резюме авторов

См. также: Расчет многоэлектронных систем 56389, 56390, 56393, 56395, 56426. Др. вопр.: зависим. физ. св-в от атомн. размеров и атомн. номера 56673; диагр. сост. как выраж. межатомн. взаимод. 56696

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

56389. Применение метода деформированных атомов в молекулах к молекуле лития. Араи, Сакамото (Application of the method of deformed atoms in molecules to the Li_2 molecule. Arai Tadashi, Sakamoto Michiko), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 32—48 (нем.)

Производится расчет уровней энергии в молекуле Li_2 по методу деформированных атомов в молекулах, предложенному ранее одним из авторов (РЖХим, 1958, 50). В качестве видоизмененных («деформированных») АО используются функции Слейтера с одинаковыми орбитальными экспонентами для всех атомных состояний. Матричные элементы оператора энергии, соответствующие отдельным атомным состояниям, взяты из опыта. Энергия взаимодействия атомов, интегралы неортогональности и «дефекты» энергии, обусловленные деформацией АО, вычисляются с указанными слейтеровскими АО. Рассматриваются 3 различных (производных) набора орбитальных экспонент. Один из них приводит к энергии диссоциации молекулы Li_2, равной 0,96 *эв* (опыт: 1,05 *эв*). Вычисленные значения энергии возбуждения электронных переходов (в *эв*): $^3\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ 1,63 (1,35); $^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ 2,05 (1,76); $^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$ 2,59 (2,54). В скобках — эксперим. значения. Результаты расчета сопоставляются с результатами обычного метода атомов в молекулах (Moffitt W., Proc. Roy. Soc., 1951, A210, 224, 245).

Т. Ребане

56390. Квантовомеханическое изучение ординарной, двойной и тройной связей между атомами азота. Нагахара, Гото (Nagahara Sigeru, Goto Haruo), Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 6, 801—816 (японск.; рез. англ.)

Методом МО рассчитаны энергии ординарной, двойной и тройной связей N—N′ в зависимости от межъядерного расстояния. При этом предполагалось, что ординарная связь соответствует МО, построенной из двух *p*-орбит атомов N, двойная — МО из четырех *p*-орбит и тройная — МО из шести *p*-орбит двух атомов N. Экспоненциальные множители АО 2*s*- и 2*p*-оболочек выбирались в виде exp(−1,95 *r*). Разность энергий тройной — двойной и двойной — ординарной связей при равновесном межъядерном расстоянии равна 2,7 и 2,2 *эв*, соответствующая разность равновесных межъядерных расстояний 0,15 и 0,10 А. Это следует сравнить с эксперим. величинами 2,3 и 3,9 *эв*, 0,16 и 0,15 А. Обсуждается влияние четырех электронных перестановок, внутренних электронов и поправка к энергии, возникающая при гибридизации 1*s*- и 2*s*-орбит при их ортогонализации.

Е. Никитин

56391. К вопросу о расчете молекул нитроанилина методом металлической модели. Данилова В. И., Терпугова А. Ф., Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 171—172

Сделана попытка теоретически рассчитать по методу металлич. модели положение длинноволновой полосы поглощения, сил осцилляторов и распределение электронного облака вдоль молекулы для трех изомеров нитроанилина. Предполагалось, что 1) в сопряжении участвовали 12 π-электронов; 2) индукционное влияние групп NO_2 и NH_2 учитывалось введением барьеров в местах нахождения атомов азота и кислорода; 3) расчет производился в приближении Кронига и Пенни. Вычислены частоты наиболее длинноволновых переходов трех изомеров нитроанилина. Для *о*-нитроанилина (I) 23 960, для *м*-нитроанилина (II) 26 770, для *п*-нитроанилина (III) 44 740. Вычислены силы осцилляторов для указанных переходов: I 0,10960, II 0,08380 и III 0,07080. Вычислены кривые квадрата модуля волновой функции Ψ. Экспериментально исследовались спектры поглощения I, II и III в парах методом фотографич. фотометрии при изменении т-ры от 30 до 80°. Приводятся данные (ν(макс). в *см*$^{-1}$): I 27 800, 37 000; II 32 000, 40 000; III 34 780.

Е. М.

56392. Электронные спектры иона карбония. Стюарт, Маккор (Electronic spectra of carbonium ions. Stuart A. A. Verrijn, Mackor E. L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 826—827 (англ.)

При сравнении положения (λ) и относительной интенсивности *f* полос поглощения, рассчитанных методом самосогласованного поля Рутана, для 9-антрацения, 1,2-бензо-9- и 1,2-бензо-10-антрацения и 9-нафтацения (-тетрацения), и наблюденных значений этих величин для р-ров антрацена, 10-метил- и 3-метил-1,2-бензантраценов и нафтацена (тетрацена) найдено вполне удовлетворительное согласие порядка величин λ и *f*.

А. Сергеев

56393. Вычисление порядков связей и зарядов атомов пептидной связи. Гудо (Calcul des indices de liaison et des charges dans la liaison peptidique. Goudot Andrée), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 116—119 (франц.)

Методом МО вычислены порядки связей *N* и заряды атомов *q* пептидной связи. $N = 0{,}5720$ и 0,6674 для связей CN и CO соответственно; $q_N = 0{,}2218$, $q_C = +0{,}4768$, $q_O = -0{,}6984$. По ф-ле Горди, связывающей порядок связи с ее длиной, найдены длины связей: $R(CN) = 1{,}34$, $R(CO) = 1{,}27$ А; что следует сравнить с эксперим. величинами ~1,33 и 1,29 А. Для поляризованной пептидной связи $N(CN) = 1$, $R(CN) = 1{,}47$ А, $R(CO) = 1{,}25$ А, $q_C = +0{,}581$, $q_O = -0{,}59$. Из расчетов сделан вывод, что в комплексе энзим-металл ион металла может быть связан с атомами N и O.

Е. Никитин

56394. Спектры поглощения порфириновых и фталоцианиновых красителей. Тикаяма (Chikayama Asa), Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1957, 7, № 1, 15—24 (японск.; рез. англ.)

Простейшим методом ЛКАМО рассчитаны волновые функции и уровни энергии порфирина (22 π-электрона) (I) и фталоцианина (38 π-электронов). Для I вычислено второе приближение, в котором кулонов-

ские интегралы α, в соответствии с полуэмпирич. теорией самосогласованного поля, определяются коэф. разложения МО по АО, потенциалами ионизации и энергией сродства к электрону. Соответствие между рассчитанными и эксперим. энергиями перехода неудовлетворительное, однако проведено возможное отнесение полос для I, моно-, ди- и тетраимидопорфирина. Обсуждается возможное изменение спектра замещ. порфирина. Е. Никитин

56395. **О соотношении между электроотрицательностью и атомной рефракцией элементов. Сахини** (Asupra unor relaţii între electronegativitate şi refracţia atomică a elementelor. Sahini V.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 13, 85—91 (рум.; рез. русск., франц.)

Установлены соотношения между электроотрицательностью x элемента и его атомной рефракцией R, которые могут применяться для выбора величины поляризуемости, когда эксперим. данные недостаточно точны. На основе квантового выражения для поляризуемости, получено соотношение $(x - 0{,}5)\,R^{1/4} = 0{,}654\,(n+1)\,/\,n^{1/4}$, где n — число валентных электронов атома. Используя предложенное ранее соотношение (РЖХим 1956, 21685) между электроотрицательностью и ковалентным радиусом атома, автор вывел еще два выражения: $xR^{1/4} = 0{,}359\,(n+2{,}6)\,/\,n^{1/4}$ и $xR^{3/4} = 0{,}384\,(n+2{,}6)$. Н Яшин

56396. **Стереохимия элементов подгруппы кислорода.** Абрахамс С., Успехи химии, 1958, 27, № 1, 107—131

56397. **Ионизация и диссоциация азотистоводородной кислоты и метилазида электронным ударом. Франклин, Дайблер, Рис, Краусс** (Ionization and dissociation of hydrazoic acid and methyl azide by electron impact. Franklin J. L., Dibeler Vernon H., Reese Robert M., Krauss Morris), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 298—302 (англ.)

На 60°-ном масс-спектрометре изучались процессы ионизации электронным ударом и масс-спектры N_3H (I) и N_3CH_3 (II). Ниже указаны соответственно продукты диссоциативной ионизации I и II, относительные интенсивности ионов в масс-спектрах (при энергии ионизирующих электронов 70 *эв*), их потенциалы появления в *эв* и рассчитанные теплоты образования ионов в *ккал/моль*: I. $NH_3 \to HN_3^+$ (100; 10,3 ± 0,2; 308), $N_3^+ + H$ (5,8; 16,0 ± 0,2; 388), $N_2H^+ + N$ (8,3; 13,8 ± ± 02; 278), $N_2^+ + NH$ (7,3; 16,0 ± 0,1; —), $N_3^{2+} + H$ (2,6; —; —). $NH^+ + N_2^-$ (16,8; 14,4 ± 0,2; 404), $N^+ + N_2 + H$ (?) (4,9; 19,7 ± 0,3; 474), $N_3^- + H$ (2,5; 1,1 ± 0,2; 45), $NH^- + N_2$ (?) (2,5; 0,8 ± 0,3; 90); II. $CH_3N_3 \to CH_3N_3^+$ (48,3; 9,5 ± 0,1; 276), $CH_2N_3^+ + H$ (0,3; —; —), $HCN_3^{2+} + 2H$ (?) (3,2; ~ 34; —), $N_3^+ + CH_3$ (1,9; 17,6 ± 0,5; 431), $HCN_2^+ + ...$ (0,2; —; —), $CH_2N^+ + N_2 + H$ (100; 10,5 ± 0,1; 247), $HCN^+ + H_2 + N_2$ (32; 13,6 ± ± 0,5; 371), $CN^+ + ...$ (2,7; —; —), $NH_2^+ + ...$ (4,0; —; —), $CH_3^+ + N_2 + N$ (?) (28,4; 14,1 ± 0,1; —), N^+ или CH_2^+ (15,4; —; —), $CH^+ + ...$ (7,4; —; —), $C^+ + ...$ ...(3,5; —; —), $N_3^- + CH_3$ (0,4; 1,1 ± 0,3; 50). Вычислена энергия диссоциации $D\,(HN—N_2) = 9$ *ккал/моль*. Однако правило адиабатич. корреляции запрещает диссоциацию HN_3 по схеме: $HN_3(^1A') \to N_2\ (^1\Sigma_g^+) + NH(^3\Sigma^-)$; диссоциация возможна лишь при образовании HN в состоянии $'\Delta$, что требует дополнительной энергии активации ~ 28 *ккал/моль*. Этим объясняется стабильность молекул HN_3 при комнатной т-ре и их быстрый распад при $t > 200°$. Вычислена теплота образования $\Delta H_f(CH_3N_3) = 57$ *ккал/моль*. Е. Франкевич

56398. **Предварительные расчеты средних амплитуд колебания в циклопропане. Бастиансен, Сювин** (Preliminary calculations of mean amplitudes of vibration in cycloprropane. Bastiansen O., Cyvin S. J.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1789—1790 (англ.)

Электронографическим методом определены среднеквадратичные амплитуды колебаний связей С—Н и С—С в циклопропане и произведено сравнение полученных значений со значениями, вычисленными из спектроскопич. данных. В. Спиридонов

56399. **К вопросу об электронографическом определении геометрических параметров и строения молекул галогенидов щелочных элементов. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Кузнецов Г. Н., Матросов Е. И.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1699—1701

Секторным методом проведено электронографич. исследование строения галогенидов Na и K в газообразном состоянии. Наблюдаемое во всех исследованных молекулах различие в межатомных расстояниях r(M — Hal) в зависимости от экспозиции, авторы предположительно объясняют тем, что в начальный период испарения в-ва имеет место неустановившийся режим, когда в процессе испарения происходит изменение мол. состава пара. При достижении стационарного состояния электронограммы дают практически постоянные значения r(M—Hal) (в А): NaF 2,02, NaCl 2,45, NaBr 2,57, NaJ 2,80, KF 2,21, KCl 2,70, KBr 2,86, KJ 3,09 в хорошем согласии с данными микроволновых спектров для мономерных молекул галогенидов. М. Полтева

56400. **Структура газообразного хлорпикрина, определенная электронографическим методом. Барс** (Structure of gaseous chloropicrin as determined by electron diffraction. Barss W. M.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1260—1266 (англ.)

Электронографически сектор-микрофотометрич. методом исследовано строение молекулы CCl_3NO_2 (I). Из анализа кривой радиального распределения найдено, что атомы кислорода эквивалентны и симметрично расположены относительно связи С—N. При расшифровке по методу последовательных приближений теоретич. кривые интенсивности строились для различных моделей со свободным и ограниченным вращением, а также для моделей с фиксированной ориентацией нитрогруппы (со значениями угла между плоскостью O—N—O и одной из плоскостей Cl—C—N, равными 0 и 30°). С полученными электронографич. данными наилучшим образом согласуется модель I со свободным вращением нитрогруппы вокруг оси симметрии молекулы и следующими значениями межатомных расстояний (в А) и углов: C—Cl 1,75 ± 0,01, C—N 1,59 ± 0,03, N—O 1,21, ∠ Cl—C—Cl 110,8 ± 3°, ∠ O—N—O 127°. В. Спиридонов

56401. **Закономерности в изменении длин связей углерод—галоген в молекулах органических соединений. Акишин П. А., Вилков Л. В., Татевский В. М.,** Вестн. Моск. ун-та, Сер. матем., механ., астрон, физ., химии, 1957, № 1, 143—149

Для выяснения некоторых закономерностей в изменении длин связей С—Hal в зависимости от валентного состояния атома С и атомов ближайшего окружения проведено методом, описанным ранее (РЖХим, 1954, 27616), электронографич. исследование строения молекул $CBrCl_3$ (I), *цис*-$C_2H_2Br_2$ (II), C_2HBr_3 (III), C_2Br_4 (IV), C_2H_5J (V), CJ_4 (VI), CH_3COCl (VII), CH_3COBr (VIII), $CH_2{=}CH—CCl{=}CH_2$ (IX), $ClH_2C—C{\equiv}C—CH_2Cl$ (X), $CH_2{=}CH—CH_2Cl$ (XI), $CH_2{=}CH—CH_2Br$ (XII) и $CH_2{=}CH{=}CH_2J$ (XIII). Найдены следующие межатомные расстояния (в А): I C—Br 1,93 ± 0,02, II C—Br 1,88 ± 0,03, III C—Br 1,88 ± 0,03, IV C—Br 1,88 ± 0,02, V C—J 2,18 ± 0,02, VI C—J 2,16 ± 0,01, VII C—Cl 1,82 ± 0,02, VIII C—Br 1,99 ± 0,02, IX C—Cl 1,70 ± 0,02, X C—Cl 1,81 ± 0,03, XI C—Cl 1,80 ± 0,03, XII C—Br 1,97 ± 0,03, XIII C—J 2,18 ± 0,03. Характер

зависимости межатомного расстояния C—Hal от валентного состояния атома C позволяет сделать вывод о заметном влиянии атомов ближайшего окружения на изменение длины связи C—Hal данного типа. М. П.

56402. Строение молекул органических соединений фтора. I. 1,2-дифтор-1,1,2,2-тетрахлорэтан. Ивасаки, Нагасэ, Кодзима (Iwasaki Machio, Nagase Shunji, Kojima Rinpei), Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1957, 6, № 7, 360—366, A-42 (японск.; рез. англ.)

Электронографическим методом исследовано строение 1,2-дифтортетрахлорэтана (I). Установлено существование двух изомерных *транс-* и *гош-*форм. Кол-во *гош-*формы найдено равным 55 ± 10%, что соответствует разнице энергий 0—500 *кал/моль*. *Транс-*форма I более стабильна. Найдены следующие межатомные расстояния (в A) и углы: C—F 1,38 ± 0,02, C—Cl 1,76 ± ± 0,01, C—C 1,54 ± 0,06, ∠CCCl 112° ± 2°, ∠ClCCl 110° 30′ ± 1°, ∠FCCl 107° 30′ ± 1° 30′ и азимутальный угол в *гош-*форме 59° ± 4°. Найденное расстояние C—F в I больше, чем в аналогичных соединениях, в которых с атомом углерода связано более одного атома фтора. С другой стороны, расстояние C—Cl несколько короче, чем в хлоралканах. Резюме авторов

56403. Исследование методом дифракции электронов строения молекулы 1,4-дихлорбутина. I. Определение длин связей и углов. II. Исследование внутреннего вращения с использованием ореолов в области малых углов. Кутицу (An electron diffraction investigation of the molecular structure of 1,4-dichlorobutyne. I. Determination of bond distances and angles. II. A study of internal rotation by use of halos in small angle region. Kuchitsu Kozo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 4, 391—399; 399—402 (англ.)

I. Секторным методом проведено электронографич. исследование строения молекулы 1,4-дихлорбутина (I). При анализе кривых интенсивности рассматривались различные возможные условия внутреннего вращения: свободное вращение, заторможенное вращение с косинусоидальным барьером в 1 *ккал/моль* и жесткая *транс-*конфигурация. Предположение о высоком барьере отвергается опытом. Кривые для свободного вращения и барьера в 1 *ккал/моль* отличаются мало. Получены межатомные расстояния (в A): C—Cl $1{,}79_6 \pm 0{,}01_5$, C≡C $1{,}21_4$, C—C $1{,}47_0 \pm 0{,}2_2$ и угол C—C—Cl 111 ± 2°.

II. На основании исследования ореолов на электронограммах в области малых углов ($q \leqslant 15$) авторы пришли к выводу, что в молекуле I осуществляется свободное вращение. М. Полтева

56404. Края поглощения мягких рентгеновских лучей ионами металлов в комплексах. III. Комплексы Zn(2+). Коттон, Хансон (Soft x-ray absorption edges of metal ions in complexes. III. Zinc (II) complexes. Cotton F. Albert, Hanson Harold P.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 83—87 (англ.)

Изучена тонкая структура *K*-края поглощения в комплексах Zn(2+) с октаэдрич. симметрией $Zn(En)_3SO_4$, $Zn(H_2O)_6(NO_3)_2$, $Zn(H_2O)_6(BrO_3)_2$, $Zn(H_2O)_6(ClO_4)_2$, иона Zn^{2+} в воде, в комплексах с пониженной симметрией Zn(пролин)$_2$, Zn(глицин)$_2 \cdot H_2O$, Zn(8-оксихинолин)$_2$, Zn(8-оксихинолин)$_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$, комплексах и кристаллах с тетраэдрич. симметрией $ZnBr_2$, $Zn(OH)_2$, ZnS, ZnO, Zn(ацетилацетон)$_2$, $(NH_4)_3ZnCl_5$, $Zn(NH_3)_2Cl_2$, $Zn(NH_3)_4J_2$, $Zn(NH_3)_4{}^{2+}$ aq. У всех комплексов с октаэдрич. координацией наблюдается острый главный пик ($1s - 4p^x$) и очень широкий пик при 20—25 *эв*, отнесены к неразрешенным переходам $1s - np$ ($n \geqslant 5$). Такой же спектр имеет ион Zn^{2+} в воде, так что здесь имеется $Zn(H_2O)_6{}^{2+}$. При понижении октаэдрич. симметрии в дигидрате ацетата главный пик менее четок, но не расщепляется, а второй пик исчезает, вероятно, из-за наложения *s-*, *p-*, и *d-*уровней. Нет расщепления главного пика и при координации Zn с 4 атомами 0 и 2 атомами N в оксихинолинате, а наблюдается только расширение главного пика и ослабление пика при ∼ 23 *эв*. Авторы связывают это с тем, что в 8-оксихинолине вследствие сопряжения D_q для атома N такое же, как для O. В комплексах с пролином и глицином 4*p*-уровень расщеплен полем лигандов и наблюдается 2 пика при ∼ 9 и ∼ 17 *эв*. В тетраэдрич. комплексах отмечено расщепление главного пика с расстояниями 10—11 *эв*, которое слишком велико для предположения о том, что комплексы являются плоскими, и может быть объяснено смешением уровней 4*p* и 5*p* с 4*d* и 5*s* вследствие отсутствия центра симметрии. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 27604. М. Дяткина

56405. Эмиссия C_2 и CN в ударной трубе. Харатис, Доherти, Уилкерсон (C_2 and CN emission in the shock tube. Charatis G., Doherty L. R., Wilkerson T. D.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1415—1416 (англ.)

Ряд авторов объясняют свечение ударных волн, распространяемых в инертных газах, эмиссией C_2 и CN. Для изучения механизма этого свечения предпринято фотографич. и спектроскопич. исследование во времени потока в ударной трубе, наполненной неоном (∼ 10 *мм* рт. ст.) с небольшими добавками (10^{-2}—10^{-1} *мм* рт. ст.) CH_4 и $CH_4 + NH_3$. На основании полученных результатов делается предположение, что в процессе прохождения ударной волны в инертном газе молекулы CH_4 и NH_3, попадая во фронт волны, диссоциируют, образуя большое кол-во возбужденных атомов C и N. Рекомбинация этих атомов приводит к образованию C_2 и CN в возбужденных состояниях, которые с испусканием света переходят в основное состояние и затем диссоциируют на атомы в таких состояниях, которые уже не образуют возбужденных молекул. В. Юнгман

56406. Симпозиум по структуре и реакционной способности электронновозбужденных молекул. — (Symposium on the structure and reactivity of electronicallyexcited species (Univ. Ottawa, Ottawa Canada, Sept. 5th-6th, 1957.—), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 1—146 (англ.)

56407. Спектр Ридберга бензола. Лир, Моффитт (Rydberg spectrum of benzene. Liehr A. D., Moffitt W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 5, 1074 (англ.)

Изложены результаты расчета спектра Ридберга для бензола. Интенсивная «побочная» серия $nR-A$ отнесена к возбужденным орбитам симметрии a_{2u} и может быть обозначена $n'E_{1u} - 'A_{1g}$. Три «главные» серии ($nR^{I,II,III} - A$), чьи отдельные члены для данного *n* лежат близко друг к другу, отнесены к возбужденным орбитам e_{1u} или e_{2u}. Это приводит, в согласии с опытом, к одной интенсивной и двум слабым сериям, а также к независимости от дейтерирования разделений внутри триплетов «главных» серий. Механизм возбуждения слабых запрещенных полос полностью не выяснен и обсужден на основе модели, где водородный электрон движется в поле, образованном $^1/_6$ протонного заряда в каждой вершине правильного шестиугольника с размерами бензольного кольца. Обсужден колебательный спектр возбужденных состояний бензола, который авторы считают в основном таким же, как спектр иона $C_6H_6{}^+$. Найдено, что для колебаний вида $\nu_{18}(e_{2g})$ разрешено $\Delta v = 1{,}3$ ... в добавление к $\Delta v = 0{,}2$ ... Используя полуэмпирич. метод МО в форме Леннард-Джонса, найдено почти колич. согласие для наблюдаемых интенсивностей прогрессии 670 $см^{-1}$ в предположении, что этот интервал относится к одному кванту ν_{18}. Е. Шусторович

56408. **Спектр паров воды. Регула** (Das Spektrum des Wasserdampfs. Regula Walter. Ber. Dtsch. Wetterdienstes, 1958, 6, № 44, 19 S., ill.) (нем.)

Обзор по вращательным, вращательно-колебательным и электронным спектрам паров воды. Библ. 63 назв. А. Мальцев

56409. **Спектрохимическое изучение микроскопических кристаллов. XV. Строение и поглощение света дихлороуратом (I) *бис*-диметилглиоксимата золота (3+). Ямада, Цутида** (Spectrochemical study of microscopic crystals. XV. Structure and light absorption of bis-(dimethylglyoximato) gold (III) dichloroaurate. (I). Yamada Shoichiro, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 715—717 (англ.)

Микроскопическим методом количественно измерен дихроизм кристаллов $[Au(DgH)_2][AuCl_2]$ (где DgH_2 — диметилглиоксим) в видимой и УФ-областях. Максимум поглощения вдоль плоскости комплексных ионов (электрич. вектор света параллелен оси *c*) лежит при частоте $\nu = 64 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$, $\lg \alpha = 1{,}55$; для более узкого максимума в перпендикулярном направлении, ν(макс.) $= 69 \cdot 10^{13}$, $\lg \alpha = 1{,}37$. В области $\nu = (60-70) \cdot 10^{13}$ коэф. погашения отличаются $\sim$ в 4,5 раза, при росте ν различие α резко уменьшается. По мнению авторов, результаты указывают на отсутствие связей между Au(+) и Au(3+). Часть XIV см. РЖХим, 1958, 49325. И. Рысс

56410. **О строении и составе комплексов пирокатехин — борная кислота — пиридин. Кюммел, Меллон** (Concerning the structure and composition of pyrocatechol — boric acid — pyridine complexes. Kuemmel Donald F., Mellon M. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4572—4575 (англ.)

Химическим анализом и сравнением УФ-спектров поглощения (СП), тройных комплексов (К) пирокатехина (I), борной к-ты (II) и пиридина (III) в безводн. этиловом спирте (IV) со СП смесей р-ров индивидуальных соединений показано, что в К с т. пл. 122—123° I, II и III относится как 3 : 1 : 1 и его СП совпадает со СП р-ра смеси I, II и III, взятых в этом же отношении, в то время как в К с т. пл. 179° имеется соотношение I, II и III, равное 2 : 1 : 1. Совпадение СП смесей р-ров соответствующего состава и К показывает, что в р-ре IV К полностью диссоциирует на составные части. Сравнение СП р-ра К т. пл. 123° в хлороформе со СП смеси р-ров I и III в хлороформе в отношении 3 : 1 показало, что несмотря на их общее сходство, они различаются по интенсивности поглощения в области 270—290 *мμ*, причем прибавление небольших кол-в H_2SO_4 в смесь р-ров I и III означает, что эти различия не связаны с образованием ионов пиридиния. Н. Спасокукоцкий

56411. **Электронопритягивающая сила азидогруппы по измерениям УФ-спектров поглощения. Рамачандра, Рао, Гофман** (The electron withdrawing power of the azido group from ultraviolet absorption spectra. Ramachandra Rao C. N., Hoffman C. W. W.), Sci. and Culture, 1957, 22, № 8, 463—464 (англ.)

Азидогруппа часто рассматривается как псевдогалоген вследствие большой близости физ. свойств органич. азидов, бромидов и йодидов. Сопоставление смещения первичной полосы $\Delta\lambda = \lambda - 203{,}5$ (где λ — первичная полоса поглощения исследуемого соединения) в 95%-ном этиловом спирте для анизола, толуола, *n*-азидоанизола (52) и *n*-азидотолуола (47,5), с константами Гаммета (σ) по ур-нию $\Delta\lambda = \rho' \cdot \sigma + c$, где ρ' — наклон прямой, а *c* — точка пересечения с осью ординат при $\sigma = 0$ дает для азидогруппы $\sigma = 0{,}27$, т. е. между $\sigma_{Br} = 0{,}232$ и $\sigma_J = 0{,}276$. Определение значения смещения полос $\delta\lambda_0$ по Даубу и Вандебельту (Doub L., Vandenbelt J. M., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2714) из спектров поглощения пара-замещенных бензолов в воде по ур-нию $\delta\lambda_0' \cdot \delta\lambda_0'' = 24{,}05$ $(\Delta\lambda_0)$, где $\Delta\lambda_0 = \Delta\lambda + 23{,}5$, на примере *n*-бромфенилазида $(\Delta\lambda = 51)$ и *n*-азидотолуола $(\Delta\lambda = 46{,}5)$, в которых известны $\delta\lambda_0$ метильной группы (39,6) и атома брома (31,5), дает для азидогруппы значение $\delta\lambda_0 = 56{,}9$. Сопоставление этой величины с дифференциальной поляризуемостью $\Delta\sigma = \sigma(\text{пара}) - \sigma(\text{мета})$, с которой она связана линейной зависимостью $\Delta\sigma = c \cdot (\delta\lambda_0 - 24{,}05)$, дает для азидогруппы величину $\Delta\sigma = 0{,}5$. Если величину $\Delta\sigma$ рассматривать как меру резонанса, то большую величину $\Delta\sigma$ азидогруппы следует интерпретировать как указание на значительное участие этой группы в резонансе. Н. Спасокукоцкий

56412. **Спектры поглощения кетонов в области 200—220 *мμ*. Бёрд, Норымберский, Вудс** (Absorption spectra of ketones in the 200—220 mμ region. Bird C. W., Norymberski J. K., Woods Gilbert F.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4149—4151 (англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения спирт. р-ров 50 соединений, в их числе холестерина, холестерилацетата, холестан-3β-ола, холестан-3β-ил-ацетата, холестан-3β-ил-бромида и моно-, ди-, три-, α-галогено-, α-гидрокси- и α-ацетоксикетонов. Для всех соединений найдено, что в кюветах толщиной 0,2 *см* λ(макс.) = = 201 ± 2*мμ*, а при толщине 1 *см* λ(макс.) = 205 ± ± 2 *мμ*. Введение галогена в α-положение по отношению к оксогруппе вызывает сильное увеличение поглощения. Такой же эффект дают α-гидроксильная и в меньшей степени α-ацетонильная группы, а также метоксикарбонильная группа. В целом изменение поглощения кетонов в зависимости от структурного окружения карбонильной группы меняется в широких пределах: $\varepsilon_{205} = 200-3500$ и $\varepsilon_{210} = 80-2400$. 2β-бромхолестан-3-он был получен обработкой 98 *мг* 2β-бромхолестан-3-ола в 10 *мл* CH_3COOH р-ром 18 *мг* CrO_3 в нескольких каплях воды при комнатной т-ре с последующим высаливанием водой и перекристаллизацией из спирта. И. Коровина

56413. **Циклические сульфиды. I. Ультрафиолетовые спектры этиленсульфидов. Дейвис** (Cyclic sulfides. I. Ultraviolet spectra of ethylene sulfides. Davis Robert Earl), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 216—218 (англ.)

Исследованы спектры поглощения (СП) в области 2300—3000 А р-ров этиленсульфида (I), пропиленсульфида (II), циклогексенсульфида в изооктане, а также I и II в газовой фазе. Все СП имеют полосу у 2600 А, характерную для кольцевой структуры. СП I и II в газовой фазе обнаруживают второй переход 2450 А. Проведено сравнение с соответствующими кислородными соединениями и предпринята попытка интерпретировать происхождение полученных СП. В. Базов

56414. **Электронный спектр органических диселенидов. Бергсон** (The electronic spectra of organic diselenides. Bergson Göran), Arkiv. kemi, 1956, 9, № 2, 121—125 (англ.)

Изучался электронный спектр ди-*н*-бутилдиселенида, ди-*трет*-бутилдиселенида и диселендигликолевой к-ты в области 220—400 *мμ*. Спектр сравнивался со спектром аналогичных сернистых соединений. Теоретически рассмотрен механизм поглощения света органич. диселенидами. Резюме автора

56415. **Ионизация цистеина. Горин** (The ionization of cysteine. Gorin George), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 767—770 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения тиогликолевой к-ты и ее аниона $^-SCH_2COO^-$; ионизация группы SH сопровождается большим усилением поглощения в более длинноволновой области; хлоргидрат цистеина име-

ет сходное поглощение при титровании второго протона (p*K* 8,27 при 25°) в 0,10 *M* р-ре KCl. Сделано заключение, что в этом процессе возникает ион $-SCH_2CH(NH+)COO-$. Этот ион может находиться в равновесии со своим таутомером $HSCH_2CH(NH_2)COO-$, но наличие последнего может быть количественно оценено на основе лишь недостоверных допущений.

Резюме автора

56416. Ультрафиолетовые спектры хлорсодержащих циклопентенов и циклопентадиенов. Айдол, Робертс, Макби (The ultraviolet spectra of chlorine — containing cyclopentenes and cyclopentadienes. Idol J. D. Jr., Roberts C. W., Mcbee E. T.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1743—1749 (англ.)

С целью изучения влияния местоположения хлора в циклопентеновых и циклопентадиеновых производных на спектры, получены и рассмотрены УФ-спектры следующих соединений: циклопентен (I); 1,2,3,3,5,5-гексахлор-I, октахлор-I, 1,2,3,4,5,6,7,7-октахлорбицикло-(2,2,1)-гептен-2; 5-бромметил-1,2,3,4,-тетрахлорбицикло-2,2,1-гептен-2-он-7, 1,2,3,3a,4,5,6,7,7a,8-декахлор-3a, 4,7,7a-тетрагидро-4,7-метаноинден, перхлор-3a,4,7,7a-тетрагидро-4,7-метаноинден, циклопентадиен (II), 1,2,3,4-тетрахлор-(III), 1,2,3,4,5-пентахлор-, гексахлор-, 2,3,4,5,5-пентахлор-, 5,5-диметокситетрахлор-II. В УФ-спектрах циклопентадиенового ряда для атома хлора при винильном радикале наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения на 10 *мμ* (для II λ(макс.) 235 *мμ*, для III 276 *мμ*), в алифатич. ряду — 6 *мμ* (1,3-бутадиен имеет λ(макс.) при 217 *мμ*, 2-хлор-1,3-бутадиен при 223 *мμ*). Хлорзамещение в аллильном положении для II в противоположность циклопентеновому ряду вызывает более сильное смещение полос поглощения (5 *мμ* для ряда I и 15—30 *мμ* для ряда II) и уменьшение их интенсивности. Смещение полос поглощения и уменьшение их интенсивности обусловлено электроотрицательностью аллильного заместителя.

Е. Перeслени

56417. Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых (1)-окисей 2-фенилбензотриазолов. Даль-Монте, Манджини (Spettri di assorbimento u. v. di alcuni 2-fenil-bz-triazol-(1)-ossidi. Dal Monte Dea, Mangini Angelo), Ricerca scient., 1957, 27, № 1, 123—125 (итал.)

Сообщаются предварительные результаты исследования УФ-спектров поглощения (1)-окисей 2-фенилбензотриазолов (I) ф-лы $YC_6H_4NH=C_6H_3(X)=NO$ (где Iа, X=Y=H; Iб X=CH_3, Y=H; Iв X=H, Y = 2′-CH_3; Iг X = H, Y = 4′-CH_3; Iд X = H, Y = 2′-Cl; Iе X = H, Y = 4′-OCH_3) в спирте и 1 н. HCl. В спектрах большинства I наблюдаются 4 полосы поглощения (ПП), тогда как у соответствующих 2-фенилбензотриазолов (II) найдены лишь 3 ПП; наиболее длинноволновая ПП у I отнесена к группировке N=O; незначительное смещение остальных ПП I и II показывает, что влияние азотистой цепи на бензольную часть молекулы невелико. Вновь синтезированы (перечисляются в-во, т. пл.): Iв, 94°; Iг, 121°; Iд, 92°; Iе, 145°.

А. Сергеев

56418. Ультрафиолетовые спектры поглощения N-окисей 4-хлор- и 4-бромпиридинов. Хата (Ultraviolet absorption spectra of 4-chloro- and bromo-pyridine N-oxides. Hata Norisuke), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 82—84 (англ.)

Измерялись УФ-спектры N-окисей 4-хлор- и 4-бромпиридинов в разных р-рителях, причем для каждого р-рителя наблюдались 2 области: одна слабого поглощения, другая сильного. Область слабого поглощения отнесена к переходу, зависящему от возбуждения несвязывающего электрона кислорода, а область сильного — к переходу, зависящему от возбуждения π-электрона.

Резюме автора

56419. Ультрафиолетовые спектры поглощения замещенных пиразола. Нойс, Райдер, Уокер (The ultraviolet absorption spectra of substituted pyrazoles. Noyce Donald S., Ryder Elliott, Jr, Walker Bradford H.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1681—1686 (англ.)

Изучались УФ-спектры различных простых алкилзамещенных пиразолов. Установлено наличие ясно выраженного батохромного сдвига, вызываемого введением алкильной группы в положение 4 пиразольного кольца, а также менее значительного сдвига при замещении в положение 3 или 5. Подобные же сдвиги наблюдаются и для кислых р-ров.

Резюме авторов

46420. Ультрафиолетовые спектры поглощения 3-арилтионафтенов. Шюц, Чипорин (Ultraviolet absorption spectra of 3-arylthianaphthenes. Schuetz Robert D., Ciporin Leon), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 209—211 (англ.)

Изучены спектры поглощения 3,3′-дитионафтила (I), 3-фенилтионафтена (II), 3-(1′-нафтил)-тионафтена (III), 5-хлоро-3-(2′-тиенил)-2-тионафтеновой к-ты (IV), 5-хлоро-3-фенил-2-тионафтеновой к-ты (V), 5-хлоро-3-(*о*-карбоксифенил)-2-тионафтеновой к-ты (VI) и тионафтена в области 220—340 *мμ*. Анализ полученных данных показывает наличие стерич. препятствия в строении III, IV, V. Предполагается, что VI и, возможно, I также имеют неплоскую структуру.

В. Базов

56421. Ультрафиолетовый спектр витамина A_2. Ламбертсен, Бреккан (The ultraviolet spectrum of vitamin A_2. Lambertsen Georg, Braekkan Olaf R.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 3, 575—576 (англ.)

Изучен УФ-спектр (в спирт. р-ре) *транс*-формы витамина A_2, выделенного из печени окуня. Обнаружены максимумы поглощения при 351, 296 и 277 *мμ*.

Н. Куплетская

56422. Равновесие как причина различий в спектрах хлорофилла в различных растворителях. Фрид (Equilibria as origin of differences in spectra of chlorophyll in different solvents. Freed Simon), Science, 1957, 125, № 3260, 1248—1249 (англ.)

Различие в спектрах поглощения хлорофилла при комнатной т-ре в различных р-рителях зависит от соотношения сольватов, находящихся в р-ре. С понижением т-ры или с увеличением конц-ии полярного р-рителя при комнатной т-ре увеличивается кол-во сольвата с большим содержанием молекул р-рителя, что сказывается на спектре. Это показано на примере полосы в области 4500 A для хлорофилла *b*, растворенного в смесях пропиловый эфир-гексан, пропиловый эфир-пропан-пропен или пропенол-метилциклопентан-метилциклогексан с различным содержанием полярного р-рителя и при различных т-рах.

Н. Куплетская

56423. Стерический эффект и поглощение производных аценафтена. 5-ацилаценафтены и их оксимы. Мартынов (Effet stérique et absorption des dérivés acénaphténiques. Les acyl-5-acénaphtènes et leurs oximes. Martynoff Modeste), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 9, 1220—1223 (франц.)

Сравнение УФ-спектров поглощения (СП) аценафтена (I) и его 5-формил-(II), 5-ацетил-(III) и 5-пивалилпроизводных (IV) показывает, что введение формильной группы приводит к батохромному смещению обеих полос поглощения (ПП) I, уничтожению тонкой структуры ПП и появлению новой длинноволновой ПП. Введение в формильный остаток метильной группы (соединение III) почти не оказывает влияния, а введение третичнобутильной группы (соединение IV)

приводит к заметному гипсохромному смещению и возврату тонкой структуры, хотя новая длинноволновая ПП полностью не пропадает. Это является следствием появления пространственных затруднений сопряжению карбонильной группы с ядром I, и подтверждается тем, что при оксимировании всех этих соединений также имеют место гипсохромные смещения ПП и появление тонкой структуры. СП оксима IV почти не отличается от СП самого I. В случае 5-производных I влияние пространственных препятствий сказывается на СП слабей, чем в случае аналогичных по конфигурации α-нафтильных производных. Это говорит о том, что наличие диметиленового заместителя в положениях 2 и 9 нафталинового ядра I заметно влияет на электронное строение атома углерода в 5-положении. II — т. пл. 110°, оксим II — т. пл. 130,5°. 30-минутным кипячением оксима II с 4-кратным кол-вом уксусного ангидрида получен 5-циан-I — т. пл. 114°, выход 96%. Нагреванием I с уксусным ангидридом в присутствии BF_3 45 мин. при 50° получен III — желтые кристаллы, т. пл. 70°; оксим III — бесцветн., т. пл. 165—166°; конденсацией хлорангидрида триметилуксусной к-ты с I в присутствии $AlCl_3$ в среде CS_2 получен IV — желтые кристаллы, т. пл. 85°; оксим IV — бесцветн., т. пл. 227°. Н. Спасокукоцкий

56424. **Исследование спектров поглощения 2,4-динитрофенилгидразонов карбонильных соединений.** Назаров И. Н., Казицына Л. А., Зарецкая И. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 606—623

Электронные спектры поглощения (СП) р-ров 2,4-динитрофенилгидразонов (Г) в предельных углеводородах имеют две полосы: малоинтенсивную в области 410 *mμ*, не зависящую от строения карбонильной части Г, и интенсивную в области 330—380 *mμ*, положение λ (макс.) которой зависит от строения карбонильной части. На основании исследования > 100 Г альдегидов (А) и кетонов (К) установили следующие закономерности: если принять за исходное соединение Г муравьиного альдегида (λ (макс.) 330 *mμ*), то введение двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, вызывает батохромное смещение λ (макс.) на 17 *mμ* (Г акролеина — λ (макс.) 347 *mμ*), а введение последующих сопряженных двойных связей дает смещение на 9 *mμ*. Введение насыщ. алкилов (почти независимо от их величины) вместо атомов водорода карбонильной группы и β-замещение по цепи винилотов дает смещение λ (макс.) на 7 *mμ* (напр., Г ацет-А — 336 *mμ*, масляного А — 337 *mμ*, гексагидробензойного А 338 *mμ*, Δ^3-тетрагидробензойного А — 337 *mμ*, ацетона — 344 *mμ*, диэтил К — 344 *mμ*, кротонового А — 354 *mμ* и т. д.). Последующее введение заместителей в акролеин как алкильных, так и имеющих сопряженные двойные связи, приводит к появлению в СП слабой колебательной структуры. Найденные закономерности позволяют с достаточной точностью вычислить положение λ (макс.) коротковолновой полосы Г различных карбонильных соединений и, следовательно, делают более надежным применение спектроскопич. метода для характеристики строения А и К.

Н. Спасокукоцкий

56425. **Исследование карбонильных производных бензола спектрографическим и другими физико-химическими методами. I. Исследование 1,3-диацетилбензола. II. Исследование 1-окси-2,4-диацетилбензола. III. Исследование 1,3-диокси-4,6-диацетилбензола и его моно- и диметилового эфиров.** Чешко Ф. Ф., Дистанов Б. Г., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2183—2193, 2193—2205; № 10, 2851—2861

I. Исследованы УФ-спектры поглощения (СП) 1,3-диацетилбензола (I) в изооктане, спирте, воде, р-ре C_2H_5ONa в спирте и водн. и спирт. р-рах H_2SO_4. I исследован также полярографич. и кондуктометрич. методами; приведены значения потенциала восстановления (ПВ) I в щел. среде при различных молярных соотношениях I и NaOH, а также кривая электропроводности этой системы. Установлены: общее сходство СП I и ацетофенона, образование оксониевой соли I в H_2SO_4 при конц-иях H_2SO_4 50% и выше и образование продукта присоединения NaOH к группе CO.

II. 1-окси-2,4-диацетилбензол (II) и его метиловый эфир (III) исследованы спектроскопич. и полярографич. методами аналогично I; приведены СП, а также значения ПВ в щел. среде. Найдено, что СП II и III аддитивно складываются из СП 2- и 4-оксиацетофенонов и их МЭ соответственно. Графич. способом произведен расчет энергии водородной связи в орто-сопряженной системе II. Установлено образование оксониевых солей II и III с H_2SO_4. III получен метилированием II избытком $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде (80—90°), выход 35%, т. пл. 71° (из сп.).

III. 1,3-диокси-4,6-диацетилбензол (IV), его метиловый эфир (V) и диметиловый эфир (VI), исследованы спектроскопич., полярографич. и кондуктометрич. методами аналогично I; приведены СП IV—VI, а также значения ПВ IV—V в щел. среде. Показано, что IV образует оксониевую соль в H_2SO_4 при конц-иях H_2SO_4 > 50%. Произведен расчет энергии обеих водородных связей, образующихся в молекуле IV. А. Сергеев

56426. **Метод расчета частот колебаний систем с периодической структурой.** Ковнер М. А., Богомолов А. М., Уч. зап. Саратовск. ун-т, 1957, **56**, 100—112

Предлагается метод расчета частот и формы колебаний систем с периодич. структурой. В простейшем случае (цепочка без неоднородностей на концах) задача сводится к нахождению собственных значений и собственных векторов матрицы T с отличными от нуля матричными элементами $T_{kk} = T_{k+1,\,k+1}$, $T_{k+1,\,k} = T_{k,\,k+1} = T_{k+1,\,k+2}$. Рассмотрены несимметричные матрицы аналогичной структуры, а также матрицы с неравными матричными элементами на концах. Метод распространен на блочные матрицы, элементами которых являются квадратные матрицы. Е. Никитин

56427. **Энергетические уровни молекулы типа слегка асимметричного волчка.** Поло (Energy levels of slightly asymmetric top molecules. Polo S. R.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 8, 880—885 (англ.)

Вычислены вращательные уровни слегка асимметричного волчка в виде ряда по параметру асимметрии $\varepsilon = (B - C)/2\,(2A - B - C)$ до ε^5. В отличие от имеющихся таблиц, приводится общая зависимость энергии от I и K, что особенно удобно при анализах полосатых спектров. Приближенно вычислены также уровни энергии нежесткого слегка асимметричного волчка.

Е. Никитин

56428. **Контуры инфракрасных полос. I. Молекулы типа сферического волчка.** Эджелл, Мойнихан (Infrared band contours. I. Spherical top molecules. Edgell Walter F., Moynihan Robert E.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 155—159 (англ.)

Показано, что средние коэф. поглощения $\langle\alpha\rangle$ для P- и R-ветвей пропорциональны суммам коэф. поглощения отдельных линий и обратно пропорциональны $\alpha\,(1 - \zeta_i)$, где $\alpha = h/4\pi^2 cI$, ζ_i — постоянная Кориолиса i-го колебания. Величины $\langle\alpha\rangle$ являются функциями частот отдельных линий или вращательных квантовых чисел J. Вычисление максимумов этих функций приводит к ф-ле для расстояния $\Delta\nu_i$ между максимумами P- и R-ветвей: $\Delta\nu_i = 2\alpha\sigma^{-1/2}(1 - \zeta_i)$, где $\sigma = hc\alpha/kT$. По этой ф-ле может быть вычислена величина ζ_i и для ее определения не требуется разрешения вращательной структуры. По значению ζ для одной полосы может быть предсказано расстояние между максиму-

мами P и R в другой полосе. По известной величине ζ может быть вычислена производная дипольного момента по нормальной координате. Значения ζ могут использоваться, наряду с самими частотами, для вычисления силовых постоянных. На основании величины ζ возможны заключения о форме колебания. Рассмотрен пример валентного колебания CO в $Ni(CO)_4$, $\lambda \sim 5$ μ, $\Delta\nu = 11{,}6$ *см*$^{-1}$, $2a\sigma^{-1/2} = 10{,}76$ *см*$^{-1}$ и $\zeta = -0{,}08$. Если в этом колебании атомы C и O движутся в противоположных направлениях, но происходит сокращение связей Ni — C, и по векторам смещений атомов можно найти, что $\zeta = 0$. Если же растягиваются только связи C—O, а все остальные связи и углы остаются неизменными, то $\zeta = 0{,}27$. Сравнение этих значений ζ с опытным приводит к выводу в пользу первой возможности. М. Ковнер

56429. Форма колебательных полос и их интенсивности. Расселл, Томпсон (Vibrational band shapes and band intensities. Russell R. A., Thompson H. W.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 2, 133—147 (англ.)

Исследовано влияние ширины щели спектрометра на форму ИК-полос поглощения путем изменения их эффективной ширины, эффективного коэф. погашения в максимуме полосы и интегральной интенсивности в различных условиях. Установлено, что измеренные коэф. погашения применимы при колич. анализах лишь тогда, когда они получены со спектральной шириной щели S, в пять раз меньшей по сравнению с полушириной самой узкой полосы в спектре. Согласно оценке авторов необходимы значения $S = 1$ *см*$^{-1}$, что исключает возможность пользования обычными призменными приборами для проведения надежных колич. измерений. Показано, что величины интегральных интенсивностей поглощения могут быть получены с любыми щелями при отсутствии наложения со стороны соседних полос. При измерениях интегральных интенсивностей рекомендуется пользоваться экстраполяционным методом Вильсона — Уэллса. Рассмотрен метод определения истинной интегральной интенсивности поглощения, предложенный ранее (Ramsey D. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 72). Рекомендуется пользоваться этим методом с осторожностью, так как предположение о лоренцовой форме контура полосы поглощения нельзя считать доказанным. Кроме того, в ряде случаев наложение соседних полос искажает контур в такой степени, что применение этого метода может оказаться незаконным.

В. Алексанян

56430. Спектр комбинационного рассеяния кальцита и его интерпретация. Кришнамурти (The Raman spectrum of calcite and its interpretation. Krishnamurti D.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 3, 183—202 (англ.)

Изучен спектр комб. расс. кристалла кальцита (I) при возбуждении линией 2537 А от охлаждаемой ртутной лампы. Обнаружены интенсивные линии 155, 282, 712, 1086, 1436 *см*$^{-1}$. Линия 1086 сопровождается слабыми спутниками 1067, 1072, 1075 *см*$^{-1}$, в области обертона обнаружена диффузная полоса 2173 *см*$^{-1}$. Линия 1436 сопровождается спутниками 1399, 1412, 1418 *см*$^{-1}$, ее обертон обнаружен в области 2878 *см*$^{-1}$. При увеличении экспозиции линии несимметрично уширяются; это уширение объясняется сопровождающей радиацией, обусловленной, по мнению автора, наложением слабо возбужденных дополнительных частот колебаний сверхрешетки I. Слабо проявляется запрещенная частота 221 *см*$^{-1}$. Частоты 155 и 282 *см*$^{-1}$ антисимметрично уширены. Низкочастотные крылья, возникающие от наложения целой группы частот колебания решетки, их обертонов и составных частот, простираются от —300 до +600 *см*$^{-1}$. Получены 16 составных частот (суммы 1086 и 875 *см*$^{-1}$ с другими частотами). В. Тюлин

56431. Спектры комбинационного рассеяния H_2O и D_2O при различных температурах. Вальков В. И., Масленкова Г. Л., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 8—13 (рез. англ.)

Исследовались полосы колебаний O—H и O—D в спектрах комб. расс. монокристаллов H_2O (I) и D_2O (II) при т-рах 0—196°. Дано отнесение частот. Полученные результаты указывают на взаимодействие внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний в спектрах твердых I и II. О. Ульянова

56432. Спектр комбинационного рассеяния этилена. Фелдман, Романко, Уэлш (The Raman spectrum of ethylene. Feldman T., Romanko J., Welsh H. L.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 8, 737—744 (англ.)

На двухпризменном спектрографе с линейной дисперсией 10,5 *см*$^{-1}$/*мм* получен колебательный спектр этилена при давл. 1—3 *атм*. Была проанализирована вращательная структура полос полносимметрич. колебаний ν_1 и ν_3 в предположении, что молекула этилена представляет асимметрич. волчок. Начала полос отнесены соответственно к 3026,4 *см*$^{-1}$ и 1342,2 *см*$^{-1}$. Для колебания ν_2 наблюдалась только Q-ветвь (1622,6 *см*$^{-1}$). Сложная структура $^{O,S}Q_k$ ветвей полосы асимметрич. колебания ν_5 расшифрована и установлено начало полосы 3102,5 *см*$^{-1}$. Объяснения широкой полосы 1662 *см*$^{-1}$ не удается. Анализ полосы ν_2 дает вращательные постоянные $A_1 = 4{,}51$ и $B_1 = 1{,}004$ *см*$^{-1}$.

В. Тюлин

56433. Исследование водных растворов уксусной кислоты методом комбинационного рассеяния света. Глаголева А. А., Ферхмин А. А., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 289—299

Изучено изменение спектра комб. расс. водн. р-ров уксусной к-ты (I) в зависимости от конц-ии (1,3—99,5%). Появление максимума 1690 *см*$^{-1}$ в полосе карбонильной группы при разбавлении р-ра, начиная с 78,8%, объясняется образованием гидратов I. Изменение вида полосы 617 *см*$^{-1}$ при разбавлении р-ра идет одновременно с изменением водородных связей в I, поэтому полоса 617 может быть связана с мол. структурой I. Полосы 1430 и, возможно, 1360 *см*$^{-1}$ можно отнести к группе C—O или C—OH карбоксила. Полоса 1700 *см*$^{-1}$, соответствующая карбонильной группе, не меняет своего положения при разбавлении, начиная с конц-ии 78,8%. Группа полос 2944, 2880, 2990, 3023 *см*$^{-1}$ при разбавлении до 1,3% не смещается и не меняет своего взаимного расположения. Эти полосы отнесены к радикалу I. Группу полос ~ 1020 и ~ 1105 *см*$^{-1}$ авторы приписывают источнику света.

В. Базов

56434. Интенсивность линий комбинационного рассеяния в спектрах растворов пиридина в уксусной кислоте. Межецкий (The intensity of Raman lines in spectra of solutions of pyridine in acetic acid. Mierzecki Roman), Current Sci., 1956, 25, № 6, 200—201 (англ.)

Исследованы интенсивности линий спектра комб. расс. 13 р-ров различной конц-ии пиридина (I) в CH_3COOH (II). Обнаружена новая линия при 1003 *см*$^{-1}$, интенсивность которой максимальна в эквимолярном р-ре. Автор заключает, что в таком р-ре имеются как комплексы I с II (в соотношении 1 : 1), так и свободные молекулы I. На основании анализа кривой интенсивность — мол.% II автор делает вывод о постоянстве сечения рассеяния молекул I, образующих комплексы. М. Полтева

56435. Инфракрасные спектры поглощения твердой закиси азота. Жигер, Харви (Spectre d'absorption infra-rouge du protoxyde d'azote à l'état solide.

Giguère Paul A., Harvey Kenneth B.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 3, 204—207 (франц.; рез. англ.)

Измерены ИК-спектры поглощения твердой закиси азота в области 2—25 μ при т-ре —175°. Получено 3 основных частоты, 4 обертона и 6 составных частот. 4 очень слабые частоты приписываются изотопич. молекулам $N^{14}N^{15}O$ и $N^{15}N^{14}O$. Большинство полос в твердом состоянии смещено в сторону больших частот по сравнению со спектром газа. Е. Москвитина

56436. **Инфракрасные спектры сжатой смеси бромоводорода и различных газов. Изменение формы полос HBr и составная частота $HBr + H_2$. Кулон, Ву Хай** (Spectres infrarouges des mélanges d'acide bromhydrique et de divers gaz comprimés: perturbation des bandes de BrH et fréquence de combinaison entre BrH et H_2. Coulon Roger, Vu Hai), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2247—2250 (франц.)

Изучены ИК-спектры поглощения сжатых смесей $HBr + N_2$ (I) (до 455 *амага*), HBr + Ar (II) (до 505 *амага*), $HBr + H_2$ (III) (до 580 *амага*). В случае I сильно повышена интенсивность неактивной для чистого HBr *Q*-ветви. Спектр смесей II и III существенно не отличается от спектра HBr, исчезает лишь вращательная структура и уширяются ветви. Экстраполирование зависимости интегральной интенсивности смесей I, II и III от давления дает значение эффективного заряда $d\mu/dr = 0{,}46 \cdot 10^{-10}$ CGS. Интенсивность суммарного перехода $HBr + H_2$ 6720 $см^{-1}$ (2559 $см^{-1}$ для HBr и 4155 $см^{-1}$ для H_2) возрастает с общим давлением смеси, а интенсивность второго обертона HBr почти не зависит от давления. Это указывает на различные механизмы излучения составных частот и обертонов.

Е. Никитин

56437. **Спектрофотометрическое изучение некоторых цианокомплексов железа (2+) и (3+), хрома (3+) и марганца (1+), (2+) и (3+) в ИК-области. Кальоти, Сартори, Скрокко** (Ricerche di spettrofotometria I. R. su alcuni conplessi cianidrici del ferro (II e III), del cromo (III) e del manganese (I, II e III). Caglioti Vincenzo, Sartori Guido, Scrocco Marisa), Atti. Accad. naz. Lincei. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 22, № 3, 266—268 (итал.)

Измерены и сопоставлены ИК-спектры цианокомплексов Fe, Cr и Mn (приведены последовательно структура, частоты вал. кол. группы CN и металл — углерод в $см^{-1}$): $Fe(CN)_6^{4-}$—d^6, 2047, 584; $Fe(CN)_6^{3-}$—d^5, 2125, 505; $Cr(CN)_6^{3-}$ — d^3, 2135, 462; $Mn(CN)_6^{3-}$ — d^4, 2125, 514; $Mn(CN)_6^{4-}$—d^5, 2060, —; $Mn(CN)_6^{5-}$—d^6, 2048, —.

Н. Туркевич

56438. **Определение расстояния металл — кислород в гидратах окислов, основных солях, гидратах солей из ИК-спекторов Хартерт, Глемзер** (Ultrarotspektroskopische Bestimmung der Metall-Sauerstoff-Abstände in Hydroxyden, basischen Salzen und Salzhydraten. Harterk Erwin, Glemser Oskar), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 7, 746—751 (нем.)

Измерением ИК-спектров гидратов окислов и основных солей показано, что для определения межатомного расстояния M — O (группы OH) может быть привлечена частота деформационного колебания OH-группы (при котором атом H колеблется перпендикулярно к направлению связи O—H). Эмпирически установлено соотношение $r(K)_{OH} = 8{,}9 \cdot 10^{-4}\,(4720 - \delta - 0{,}7\,\nu)$, где $r(K)_{OH}$ — радиус (в A) OH-группы, связанной с ионом металла; ν и δ — соответственно частоты валентного и деформационного колебаний (в $см^{-1}$) OH-группы. Для гидратов солей найдено обусловленное заторможенным вращением молекул H_2O поглощение с частотами, зависящее от тех же факторов, что и в случае OH-групп, так что возможно спектроскопическое определение расстояния $M - OH_2$.

Резюме авторов

56439. **О строении некоторых природных гидратов окислов типа XOOH: диаспор, манганит, гетит, лепидокрокит. Кабанн-Отт** (Sur la structure de quelques hydroxydes naturels du type XOOH: diaspore, manganite, goethite, lépidocrocite. Cabannes-Ott Christiane), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 20, 2491—2495 (франц.)

Изучены ИК-спектры порошков диаспора, AlOOH (I), манганита, MnOOH (II), гетита (III) и лепидокрокита FeOOH (IV). Орторомбич. кристалл I состоит из кислородных октаэдров, в центрах которых находятся атомы Al. Дублетная полоса в области 1985—2115 $см^{-1}$ отнесена к вал. кол. сильно ассоциированных связей OH, расположенных на общих ребрах октаэдров. Раздвоение полосы объясняется взаимодействием в ячейке, содержащей 4 группы AlOOH. Полоса 2925 $см^{-1}$ принадлежит группам OH, находящимся на линиях, соединяющих атомы кислорода, не являющимися общими. На основании данных (РЖХим, 1956, 60828) частотам 2925, 1985, 2115 соответствуют расстояния O—O, равные 2,68, 2,48, 2,51 A. Частотам 2625 и 2040 $см^{-1}$ II соответствуют расстояния O—O 2,62 и 2,49 A. В спектрах III и IV наблюдается лишь по одной полосе 3095 и 3125 $см^{-1}$. Им соответствуют расстояния 2,71 и 2,72 A между атомами кислорода, не являющимися общими атомами октаэдров. Автор приходит к выводу, что существуют 2 типа связи O—H—O, соответствующих различным расстояниям O—O в I и II.

М. Ковнер

56440. **Изомерия двухъядерных комплексов с тиоцианатными мостиками. Чатт, Данкансон, Харт, Оустон** (Isomerism among binuclear thiocyanato-bridged complexes. Chatt J., Duncanson L. A., Hart F. A., Owston P. G.), Nature, 1958, 181, № 4601, 43—44 (англ.)

На основании того, что в тиоцианате серебра, где имеются мостики между двумя атомами Ag за счет координации как через S, так и через N (...Ag—S—C≡≡N→Ag...) (РЖХим, 1957, 59994) частота вал. кол. SCN такая же, как в $Pt(SCN_2Cl_2(PR_3)_2$ (I, где R = = *н*-C_3H_7) 2149 и 2162 (α-изомер) и 2169 $см^{-1}$ (β-изомер)), авторы полагают, что в I группа SCN также образует мостики за счет координации через S и через N, и приписывают α- и β-изомерам соответственно структуры А и Б. Структура А для α-изомера подтверждена рентгеновским исследованием. М. Дяткина

56441. **ИК-спектры поглощения некоторых внутрикомплексных соединений металлов с аминокислотами при температуре жидкого воздуха. Русенберг** (The infra-red absorption spectra of some amino acid-metal chelates at liquid air temperature. Rosenberg Andreas), Acta chem. scand., 1956, 10, № 5, 840—851 (англ.)

Исследование ИК-спектров некоторых внутрикомплексных соединений металлов с аминокислотами при низких т-рах подтверждает, что в ряде таких соединений карбоксильные группы и ионы металлов образуют связи более ковалентные по характеру, чем обычные связи металл — карбоксил. Из резюме автора

56442. **Связь молекулярной структуры фосфорорганических соединений с их инфракрасными спектрами. Харви, Мейхуд** (Some correlations of the molecular structure of organic phosphorus compounds with their infrared spectra. Harvey R. B., May-

hood J. E.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 10, 1552—1565 (англ.)

Получены в области 2—15 μ ИК-спектры 16 фосфорорганич. эфиров с группами $(CH_3)_2N$ и $(C_2N_5)_2N$. Рассмотрены характерные частоты группы $(CH_3)_2N$. В области валентных CH колебаний для нее специфичны полосы в узком интервале 2780—2850 *см*$^{-1}$. Частота 1470 *см*$^{-1}$ появляется в соединениях с группой $(CH_3)_2N$ у атома P непосредственно. Для группы $CH_3—P=O$ характерна полоса 1308 *см*$^{-1}$ с полушириной 16 *см*$^{-1}$. Эта полоса уширяется до 30 *см*$^{-1}$, если в молекуле имеется группа $(CH_3)_2N$, и до 33—40 *см*$^{-1}$ при одновременном присутствии групп $CH_3—PO$, и $(CH_3)_2N$. В спектрах всех соединений с диметиламиногруппой найдены частоты 1064 и 1190 *см*$^{-1}$, относящиеся к колебанию скелета. Одна из частот в области 670—710 *см*$^{-1}$ может быть отнесена к колебанию $P—N(CH_3)_2$. Кратко обсуждены также частоты группы PO—O—PO. Наиболее характерны для нее полосы в области 910—950 и 670—710 *см*$^{-1}$, относящиеся к колебаниям группы P—O—P.
Ю. Егоров

56443. Изучение строения монохлорсилана с помощью инфракрасной спектроскопии при большой дисперсии. Монфис (Contribution à l'étude de la structure du monochlorosilane par spectroscopie infrarouge à grande dispersion. Monfils André. Mém. Acad. roy. Belgique Cl. sci., 1956, **29**, № 5, 52 p.) (франц.; рез. англ.)

Исследован ИК-спектр H_3SiCl на спектрометре с дифракционной решеткой. Дана интерпретация основных частот (в *см*$^{-1}$): симметричные 2196,0 ν_1 (ν Si—H), 1097,5 ν_2 (δ HSiH), 551 ν_3 (ν Si — Cl); дважды вырожденные 2147,4 ν_4 (ν Si — H), 951,2 ν_5 (δ HSiH), 666,2 ν_6 (δ HSiCl). Детально изучена тонкая структура полос, причем их положение хорошо согласуется с расчетом на основе представления молекулы как симметричного волчка. Из тонкой структуры определена вращательная постоянная $B = 0{,}225 \pm 0{,}005$ *см*$^{-1}$. Также вычислены константы кориолисова взаимодействия, равные: $A = 2{,}83 \pm 0{,}04$ *см*$^{-1}$, $I_A = 9{,}89 \pm 0{,}15 \cdot 10^{-40}$ *г/см*^{2}, $\zeta_4 = 0{,}125$, $\zeta_5 = 0{,}171$, $\zeta_6 = 0{,}261$ *см*$^{-1}$. Моменты инерции позволили вычислить r (Si — H) = 1,49 A, r (Si — Cl) = 2,048 A и HSiH = 110°,34', находящиеся в хорошем согласии в данными радиоспектроскопии. Исходя из квадратичной потенциальной функции, вычислены силовые постоянные (в *дн/см*$\cdot 10^5$) $f_{Si-H} = 2{,}66$, $f_{SiCl} = 5{,}13$, $f_{HSiH} = 0{,}19$. Так как обнаруженное на опыте r (SiCl) меньше ожидаемого из суммы ковалентных радиусов (2,16 A), автор объясняет это расхождение значительной двоесвязностью связи Si—Cl с участием на $\sim$50% структуры вида $H_3Si^- = {=}Cl^+$.
Ю. Егоров

56444. Об инфракрасном спектре мочевины и ее комплекса с цетаном. Стюарт (On the infrared spectrum of urea in the urea-cetane complex. Stuart A. A. Verrijn), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 906—911 (англ.)

Автор изучает изменение частот вал. кол. групп NH мочевины в ИК-спектре, сопоставляя ν (N—H) в кристаллич. мочевине (I) и в ее комплексе с цетаном (II). Оказалось, что все 4 возможные частоты ν (N—H) смещаются с 3449, 3436, 3382, 3342 *см*$^{-1}$ в I до 3420, 3360, 3225 и 3190 *см*$^{-1}$ во II соответственно. Характер дихроизма при этом сохраняется. Представляя 4 связи N—H в группе $H_2N — CO — NH_2$ как систему связанных осцилляторов, автор рассчитал их силовые коэф. в I и II. Оказалось, что если представить силовой коэф. связи N—H (для групп, участвующих в водородной связи) как $K + \delta$, то δ возрастает при переходе от I к II, от 0,326 до $0{,}767 \cdot 10^5$ *дн/см*.
Ю. Егоров

56445. Инфракрасные спектры ацетоксистероидов в области ниже 1350 *см*$^{-1}$. Джонс, Херлинг (The infrared spectra of acetoxysteroids below 1350 cm^{-1}. Jones R. Norman, Herling F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1152—1161 (англ.)

В целях выявления аналитич. признаков у производных ацетоксистероидов рассмотрены ИК-спектры в области 650—1350 *см*$^{-1}$ для 90 соединений этого типа. Анализ спектральных данных позволил найти характерные полосы. В спектрах 3α-ацетокси-5α-(I) и 3β-ацетокси-5β-(II) стероидов обнаружен интенсивный триплет между 1200—1250 *см*$^{-1}$. В спектрах 3α-ацетокси-5β-(III) и 3β-ацетокси-5α-(IV) стероидах наблюдается лишь одна интенсивная полоса $\sim$1245 *см*$^{-1}$. У всех I—IV имеется полоса $\sim$ 1025 *см*$^{-1}$, чувствительная к стереоформе цикла A. Области 1245 и 1030 *см*$^{-1}$ также характерны для 17β-ацетокси-5α и 17α-ацетокси-5β-стероидов. Введение кетогруппы в положение C_3 вызывает появление интенсивной полосы в области 1040 *см*$^{-1}$. В спектрах сопряженных соединений ($\Delta^{1,3,5(10)}$-эстатриен-3-ол-ацетат, Δ^2-холестен-3-ол-ацетат и др.) наблюдается смещение полосы C—O с 1250—1240 в область 1200—1220 *см*$^{-1}$. Снижение этой частоты происходит одновременно с повышением частоты C=O по линейному закону. В диацетатах наблюдается как бы наложение характерных полос отдельных изомеров. Характеристич. частоты могут подвергаться возмущению при замещении в циклах B и C.
Ю. Егоров

56446. Молекулярно-спектроскопический анализ неразветвленных и разветвленных углеводородных цепочек. III. Интенсивность полос деформационных колебаний CH в парафинах. Лутер, Червоный (Zur molekülspektroskopischen Analyse unverzweigter und verzweigter Kohlenwasserstoffketten. III. Die Intensität der C—H-Deformationsschwingungsbanden von Paraffinen. Luther Horst, Czerwony Günter), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 5-6, 286—314 (нем.)

В целях определения строения парафиновых углеводородов измерены интегральные интенсивности ИК-полос в области 720, 1380 и 1460 *см*$^{-1}$, относящиеся к деф. кол. CH_3 или CH_2 групп, в спектрах нормальных алканов состава $C_6—C_{32}$ и некоторых изоалканов $C_{10}—C_{26}$. Пользуясь методом Рамзая (Ramsay D. A., J. Amer. chem. Soc., 1952, **74**, 72) авторы вычислили интегральные коэф. экстинции (B в *см/г* CH_2) на одну группу CH_2, оказавшуюся для полосы 720 *см*$^{-1}$ равной $3{,}78 \pm 0{,}18 \cdot 10^3$ для *н*-алканов, при этом полуширина полос ($\Delta\nu$) была почти постоянной величиной в среднем $13{,}4 \pm 0{,}6$ *см*$^{-1}$. В изоалканах $B = 3{,}71 \cdot 10^3$. В их спектрах наблюдалось уже 2 полосы, поэтому для расчета принималась более длинноволновая полоса, а число CH_2 групп считалось от разветвления до конца цепочки. Знание B позволяет легко определить число групп CH_2 в молекуле по соотношению $X_{CH_2} = 0{,}265 \cdot 10^{-3}\,B$. Измерение B для полосы 1380 *см*$^{-1}$ (симм. частота групп CH_3) в *н*-алканах привело к соотношению: $B_{CH_3} = 1{,}45 \cdot 10^4 + 0{,}026 \cdot 10^4\, N_{CH_2}$, т. е. необходимости учитывать долю интенсивности поглощения групп CH_2, полосы которых, 1353 и 1370 *см*$^{-1}$, весьма интенсивны в алканах высокого мол. веса. Для изоалканов (с разветвлением не на конце цепи) указанная ф-ла преобразуется в следующую $B_{CH_3} = 1{,}45 \cdot 10^4 + 0{,}026 \cdot 10^4\, N_{CH_2} + 0{,}25 \cdot 10^4\, N_{CH}$. Для изоалканов с группой CH_3 на конце цепочки измерения полосы 1380 *см*$^{-1}$ удовлетворительных данных не дают. В области 1460—1470 *см*$^{-1}$ наблюдаются 2 полосы 1470 (CH_2) и 1465 *см*$^{-1}$ (CH_3). Ввиду перекрывания полос, измерение интегральной интенсивности выполнялось планиметром. Для *н*-алканов в среднем $B_{CH_2} = 1{,}35 \cdot 10^4 \pm$

$\pm 0{,}06 \cdot 10^4$, $B_{CH_3} = 3{,}73 \cdot 10^4$, для изоалканов $B_{CH_2} = 1{,}37 \pm 0{,}09 \cdot 10^4$. Таким образом, показано, что между числом групп CH_2 (CH_3) и интегральной интенсивностью полос деформационных колебаний существует линейная зависимость. Спектры исследовались в р-рах CS_2 при 720, CCl_4 — при 1380 и C_2Cl_4 — при 1465 *см*$^{-1}$. Часть II см. РЖХим, 1955, 48289. Ю. Егоров

56447. **Инфракрасные спектры поглощения некоторых одноосновных пиридин- и хинолинкарбоновых кислот.** Лумме (Infrared absorption spectra of some pyridine- and quinolinemonocarboxylic acids. Lumme P. O.), Suomen kem., 1957, 30, № 11, B204—B208 (англ.)

Методом прессования с KBr, получены ИК-спектры бензойной (I), 2-, 3- и 4-пиридинкарбоновых и 2-, 6- и 8-хинолинкарбоновых к-т в области 2,5—15 μ. В пиридин- и хинолинкарбоновых к-тах интенсивность полосы поглощения около 1700 *см*$^{-1}$, обусловленной колебанием карбоксильной группы в димеризованной к-те, значительно ослаблена, что связано с существованием к-т в форме биполярного иона. Понижение интенсивности полосы 1700 *см*$^{-1}$ по сравнению с I определяет долю к-т, существующих в виде биполярного иона. Обсуждено отнесение ряда других полос поглощения. Б. Головнер

56448. **Полиморфные формы 2-метилтио-4-амино-5-оксиметилпиримидина. I.** Окуда, Прайс (Polymorphic forms of 2-methylthio-4-amino-5-hydroxymethylpyrimidine. I. Okuda Takuo, Price Charles C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1719—1720 (англ.)

Измерением ИК-спектров 2-метилтио-4-амино-5-оксиметилпиримидина (I) в твердом состоянии показано, что это соединение существует в трех различных кристаллич. модификациях. ИК-спектры расплавов и р-ров и УФ-спектры р-ров всех образцов I идентичны. Б. Головнер

56449. **Инфракрасные спектры природных продуктов. Часть V. Характеристика карбонильных групп в пентациклических тритерпеноидах.** Кол, Торнтон (Infrared spectra of natural products. Part V. The characterisation of carbonyl groups in pentacyclic triterpenoids. Cole A. R. H., Thornton D. W.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1007—1015 (англ.)

Определены частоты валентных колебаний C=O-группы для 89 пентациклич. тритерпеноидов — производных олеанана, лупана и урсана в CCl_4 и $CHCl_3$. Даны характеристич. частоты для 18 типов соединений. Некоторые 6-членные циклы неразличимы по поглощению C=O-группы; вспомогательная характеристика может быть дана по полосам деформационных (изгибающих) колебаний соседних CH_2-групп. Часть IV см. РЖХим, 1956, 39676. Из резюме авторов

56450. **К вопросу приложения инфракрасной спектрографии для изучения структуры сложных органических соединений.** Леконт, Нав (Sur l'emploi de la spectrographie infrarouge pour l'étude structurale des substances organiques complexes. Lecomte Jean, Naves Yves-René). J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 5, 462—468 (франц.)

Рассмотрены возможности идентификации отдельных структурных комплексов в производных ионона и ирона по ИК-спектрам этих соединений. Исследовались ИК-спектры в области 300—1700 *см*$^{-1}$ α-ионона (I), нео-α-ирона (II), *транс*-2_1,2_2-*изо*-α-ирона (III), 2_4-метил-I (IV), 2_2-метил-I (V), 2_2-метил-II (VI), 2_2-метил-изо-α-ирона (VII), β-ионона (VIII), β-ирона (IX), 2_2-метил-VIII (X), 2_2-метил-VIII (XI), 2_2-метил-IX (XII) и некоторых ди- и тетрагидроiононов и иронов. Основное внимание уделено колебаниям кратных связей групп—CH=C(CH_3) и —CH=CH—. В области 5,7—6,5 μ у I—III обнаружены 3 полосы; частота 1617 *см*$^{-1}$ отнесена к группе CH=CH боковой цепи, 1675 *см*$^{-1}$ — к C = O, так и кольца C = C, частота 1696 *см*$^{-1}$ малоинтенсивна и не интерпретируется. У дегидропроизводных I—III наблюдаются только полоса C=O 1712 *см*$^{-1}$ и кольца C=C 1667 *см*$^{-1}$, в тетрагидропроизводных — лишь C=O 1710 *см*$^{-1}$. Метильная группа в положении 2_2 (V—VII) повышает частоту C=C цепи в среднем на 17 *см*$^{-1}$. В ИК-спектре VIII—IX частоты колец C=O и C=C сохраняют величину I—III, но полоса 1617 *см*$^{-1}$ расщепляется на две. В области 10—13 μ неплоских колебаний ρ- (CH) в спектрах I—III найдены полосы ~ 1000, 906 и 798—828 *см*$^{-1}$. Первая из полос характерна для группы —CH=CH—, вторая и третья — для CH=C(CH_3). В 2_2-метилiононах и иронах наблюдается частота 984—994 *см*$^{-1}$, относящаяся к δ (CH) группы CH=C(CH_3) в *транс*-форме. В области 7—10 μ в спектре *транс*-I и III наблюдалась полоса 1250—1260 *см*$^{-1}$, исчезающая у дигидропроизводных. Рассмотрена возможность получения ИК-спектров ниже 13 μ. Предварительно отмечается почти полное несовпадение ИК-спектров и спектров комб. расс. I—XII в области 300—700 *см*$^{-1}$. В дальнейшем, вероятно, можно будет изучать стереоизомерию кольца по этому участку спектра. Ю. Егоров

56451. **Приготовление и спектральные характеристики некоторых 2-замещенных *цис*- и *транс*-стильбенов.** Де-Тар, Карпино (The preparation of and the spectral characteristics of some 2-substituted cis- and trans-stilbenes. DeTar DeLos F., Carpino Louis A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 475—479 (англ.)

Приготовлены следующие *цис*- и *транс*-2-замещенные стильбены (указан заместитель в положении 2) и рассмотрены их ИК- и УФ-спектры: X — H, Cl, CN, NO_2, Br, COOH, NH_2, NH · HCl, N_2BF_4 и *цис*-α-фенил-2-нитрокоричная к-та. В ИК-спектрах всех *транс*-стильбенов наблюдается интенсивная полоса при 10,38 μ, *цис*-изомеры обладают полосами при 10,88 и 12,80 μ. Для *транс*-изомеров характерно также более сильное поглощение в области 7—9 μ, для *цис*-изомеров — в области 10,6—13,6 μ. В УФ-спектрах λ (макс.) для *транс*-стильбенов в сравнении с *цис*-стильбенами сдвинуты на 15—40 *mμ* в сторону длинных волн, величины экстинкции в 1,5—3 раза больше. *Цис*-2-бромстильбен (I) получался декарбоксилированием α-фенил-2-бромкоричной к-ты (II) в присутствии хинолина и меднохромового окисного катализатора. II приготавливалась конденсацией 2-бромбензальдегида с фенилуксусной к-той. *Цис*-стильбенкарбоновая-2 к-та получалась с 60%-ным выходом из I по методу Гриньяра. Приведены синтезы и спектры всех рассмотренных соединений. Е. Переслени

56452. **Инфракрасные спектры многоядерных ароматических соединений. I. 1,2-бензантрацен, монометил-1,2-бензантрацены и некоторые диметил-1,2-бензантрацены.** Фьюзон, Жозьен (Infrared spectra of polynuclear aromatic compounds. I. 1,2-benzanthracene, the monomethyl-1,2 benzanthracenes and some dimethyl-1,2-benzanthracenes. Fuson Nelson, Josien Marie-Louise), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 4039—3060 (англ.)

Исследованы ИК-спектры следующих полициклич. соединений: 1,2-бензантрацена (I), 2′-(II), 3′-(III), 6-(IV), 7-(V), 1′-(VI), 4′-(VII), 5-(VIII), 8-(IX), 3(X), 4-(XI), 9-(XII), 10-(XIII) метил-1,2-бензантраценов и 3′,6-(XIV), 3,7-(XV), 3,10-(XVI), 9,10-(XVII)-диметил-1,2-бензантраценов. Спектры получены в области 665—3300 *см*$^{-1}$ в р-рах CS_2 и CCl_4. Сопоставление полученных данных показало, что в области 665—900 *см*$^{-1}$ расположены 4 характерных полосы: полоса средней ин-

тенсивности 682 *см*$^{-1}$, отсутствующая лишь в X, XI и XVI и, повидимому, относящаяся к колебанию многоядерного скелета в целом, полоса 742 *см*$^{-1}$, характеризующая, как и в ароматич. производных орто-замещение, полосы 790—830 и 870—900 *см*$^{-1}$, отсутствующие в XVII и относящиеся к неплоским колебаниям водородов колец при 1,2,3,4- или 1,2,4,5-замещениях. Оказалось, что область 1650—2000 *см*$^{-1}$ неприменима для идентификации типа замещения, так как ИК-спектры разных изомеров совпадают. Вместе с этим I—XIII и XVI—XVII имеют в спектрах полосы 1811, 1918 и 1945 *см*$^{-1}$. Эти частоты следует рассматривать как характерные для I. Рассмотрена зависимость между частотой вал. кол. С—Н (ароматич.) в области 3050 *см*$^{-1}$ и распределением электронной плотности в ароматич. кольцах, а также канцерогенными свойствами I. Ю. Е.

56453. Инфракрасные спектры поглощения α-фенилалкиденбензиламинов α-метильного ряда. Опыт интерпретации полученных данных. Идальго (Espectros de absorcion infrarroja de α-fenilalquilidenbencilaminas de la serie α-metilica. Ensayo de interpretacion de los espectros registrados. Hidalgo Antonio), An. Real. soc. esp. fis. y quim., 1957, **B53**, № 7—8, 491—498 (исп.; рез. англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения α-фенилалкилиденбензиламинов общей ф-лы $C_6H_5C(R)\text{-}NCH_2C_6H_5$; $R\text{-}CH_3$, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$ и $C(CH_3)_3$. Наблюденные полосы поглощения отнесены к различным возможным колебаниям путем функционального анализа, сравнением с данными для производных дифенила и бензилиден-α-алкилбензиламина (РЖХим, 1956, 77301; 1957, 4238). А. Сергеев

56454. Определение квадрупольного момента ядра N[14]**. Бассомпьер** (Détermination du moment quadrupolaire nucléaire de N[14]. Bassompierre André), Arch. sci., 1956, 9, fasc. spécial, 162—164 (франц.) См. РЖФиз, 1957, 8713.

56455. Теория изотропных сверхтонких взаимодействий в радикалах, содержащих π-электроны. Мак-Коннелл, Чеснат (Theory of isotropic hyperfine interactions in π-electron radicals. McConnell Harden M., Chesnut Donald B.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 107—117 (англ.)

Развивается теория сверхтонкой структуры спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в радикалах, содержащих π-электроны, основанная на применении метода контактного гамильтониана Ферми. Из основных ф-л теории следует, что в случае систем с неспаренными π-электронами (в отличие от систем с неспаренными σ-электронами) сверхтонкое взаимодействие электронного спина со спином протона носит косвенный характер. В результате, в π-электронных радикалах протонное смещение спектра ЭПР может иметь оба знака. Теория применяется к мол. фрагменту СН, содержащему 1 неспаренный π-электрон и 2 спаренных σ-электрона связи С—Н. Электронные волновые функции рассматриваемой системы строятся тремя методами: а) по методу валентных связей; б) по методу МО и в) по обобщенному методу Хартри-Фока (РЖХим, 1956, 97, 21651). Методы а) и б) приводят к почти совпадающим результатам для плотности неспаренного электронного спина у протона, находящимся в качеств. согласии также с результатами метода в). Неспаренный электронный спин вблизи протона направлен преимущественно антипараллельно к усредненному направлению неспаренного спина π-электрона. Это приводит к отрицательному значению константы протонной сверхтонкой связи в спектрах ЭПР, по порядку величины, согласующемуся с опытом. Дается также обобщение теории на случай многоатомных π-электронных радикалов. Вводится оператор плотности неспаренного спина π-электрона $\hat{\rho}_N$ у *N*-го атома углерода (C_N). Оказывается, что в обычной теории МО (без учета взаимодействия конфигурации) математич. ожидание этого оператора у всех атомов C_N неотрицательно. Однако при учете взаимодействия конфугураций, может иметь место: $\rho_N < 0$ (в частности, это имеет место для атомов второй, «непомеченной» подгруппы в нечетных альтернантных углеводородах). Показывается, что ранее предложенная линейная связь между сверхтонким расщеплением спектра ЭПР, обусловленным данным протоном, и плотностью неспаренного π-электронного спина у ближайшего атома С может быть получена при довольно общих предположениях. В качестве примера приводится сильно упрощенный расчет сверхтонкого расщепления спектра ЭПР для аллильного радикала, считая взаимодействие π-электронных конфигураций малым. В заключение показывается, что влиянием «псевдоконтактного» комбинированного взаимодействия спинного и орбитального магнитных моментов электронов с ядерным спином на спектры ЭПР π-электронных радикалов можно пренебречь. Т. Ребане

56456.* Парамагнитный резонанс кремнийуглерода. Сугиура, Хатояма (Paramagnetic resonance of silicocarbon. Sugiura Yoskikazu, Hatoyama George Mitio), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 7, 837 (англ.)

Кремнийуглеродом назван полупроводник, полученный в результате нагревания в вакууме выше т-ры 900° кремнистой смолы. При нагревании из смолы удаляется водород, оставляя разорванные связи, т. е. неспаренные электроны; при повышении т-ры волновые функции таких связей будут в большей степени перекрываться. Конц-ии разорванных связей в образцах, подвергавшихся нагреванию до различных т-р, определялись путем измерений площади линии парамагнитного резонанса. Поглощение наблюдалось при длине волны 1,25 *см*. Конц-ия парамагнитных центров (разорванных связей) достигает максимума при т-ре нагревания 1000°; вблизи этого максимума проводимость материала сильно возрастает. Около максимума конц-ии центров наблюдается внезапное сужение линии, вызванное, по-видимому, обменными взаимодействиями, отсутствовавшими при более низких конц-иях. *g*-Фактор линии не зависит от т-ры и равен 2,0027 ± 0,0005. К. Валиев

56457. Изучение методом парамагнитного резонанса комплексного дициклопентадиенилмарганца. Фойтлендер, Шимичек (Paramagnetische Resonanzuntersuchungen an einem Mangan-di-cyclopentadienylkomplex. Voitländer J., Schimitschek E.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 8, 941—943 (нем.)

Характер связей атома Mn в $Mn(C_5H_5)_2$ легко может быть выяснен методом парамагнитного резонанса: при чисто ионной связи спин иона равен $^5/_2$, $L = 0$, *g*-фактор изотропен и близок к двум; при ковалентной связи спин равен $^1/_2$, $L = 1$, *g*-фактор не равен двум и анизотропен. Измерения проделаны при 100 и 270° К, в монокристаллах обнаружена изотропная линия с $g = 1{,}99$; значение *g*-фактора в порошке и в р-рах (в пиридине и в тетрагидрофуране) также близко к двум. Все это указывает на ионный характер связей атома Mn. При 100° К (ниже точки антиферромагнитного перехода) интенсивность резонансной линии возрастает при нагревании кристалла, а при 270° К (выше точки перехода) — убывает. Ширина линии изменяется с ориентацией кристалла в магнитном поле; это объясняется тем, что в различных кристаллич. плоскостях число ближайших магнитных соседей иона Mn^{2+} различно. К. Валиев

56458. Спиновый обмен в бирадикале. Рейц, Уэйсман (Spin exchange in a biradical. Reitz D. C.,

W e i s s m a n S. I.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 968 (англ.)

Изучен спектр электронного парамагнитного резонанса бирадикала 4,4'-оксибитрифенилметила, содержащего изотоп C^{13} в метиловом положении в следующих отношениях: C^{13}—C^{13}, 36%, C^{13}—C^{12}, 48%, C^{12}—C^{12}, 16%. Судя по наблюденному спектру, обмен неспаренными электронами (спинами) между половинами бирадикала происходит с частотой, меньшей частоты сверхтонкого взаимодействия (10^8 *гц*). В этом случае (медленный обмен) каждая половина бирадикала дает свой спектр: C^{13}—C^{12} — три линии с отношением интенсивностей 1 : 2 : 1, причем центральная линия принадлежит атому C^{12}, а крайние линии — атому C^{13}; C^{13}—C^{13} — две линии, C^{12}—C^{12} — одну линию. В результате спектр должен состоять из трех линий с отношением интенсивностей 3 : 4 : 3, что и наблюдалось в опыте. К. Валиев

56459. **Ядерная магнитная релаксация в политетрафторэтилене и полиэтилене. В и л ь с о н III, П е й к** (Nuclear magnetic relaxation in polytetrafluoroethylene and polyethylene. W i l s o n III, C. W., P a k e G. E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 115—122 (англ.)

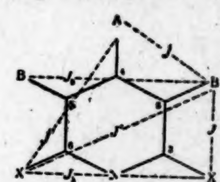
В развитие ранее опубликованной работы (РЖХим, 1954, 26879) авторы исследовали при т-рах от 90° K и выше магнитный резонанс ядер F^{19} с политетрафторэтилене (тефлон, I) $(CF_2CF_2)_x$ и ядер H^1 в полиэтилене (II) $(CH_2CH_2)_x$. Форма наблюдаемой линии поглощения в I, температурная зависимость ее ширины и эффекта насыщения показывают наличие в I двух фаз с разными временами релаксации T_1 и T_2 для каждой фазы. Чтобы определить содержание ядер в этих фазах, авторы представляют кривую поглощения в виде суммы двух кривых. Таким образом найдено, что фаза, дающая широкую линию, содержит 72±5% ядер F; эта величина не меняется с т-рой. Из рентгеноструктурного анализа известно, что коммерч. I при комнатной т-ре кристаллизован примерно на 70%, поэтому предполагается, что широкую линию дает кристаллич. фаза (*K*-фаза), а узкую — аморфная (*A*-фаза). В пользу этого предположения говорит температурная зависимость времен релаксации T_1 и T_2, которые определялись для каждой из фаз в отдельности. T_1 для *K*-фазы слабо зависит от т-ры *T*. Кривая T_1 $(1/T)$ для *A*-фазы имеет характерную V-образную форму, как для жидкостей. T_1 имеет порядок 10^{-2}—10 сек., T_2 10^{-5}—10^{-4} сек. Применяя к *A*-фазе теорию Бломбергена и др. (Bloembergen, Phys. Rev., 1948, 73, 679), где характеристич. время движения ядер $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$, авторы получили $E = 6{,}4$ *ккал/моль* и $\tau_0 = 4{,}3 \cdot 10^{-14}$ сек. При т-ре перехода (293° K) T_2 для обеих фаз резко увеличивается, что соответствует началу вращения молекул. Кол-во ядер в *A*- и *K*-фазах определено также из кривых насыщения: при 170 и 198° K авторы получили для *K*-фазы 70±10%. В II ширина кривых ~16 *гс*. Кривые имеют сложную форму, что также объясняется существованием двух фаз. Однако из-за малой интенсивности поглощения числовые результаты для II менее точны, чем для I. Температурная зависимость времен релаксации в II качественно такая же, как в I. T_1 имеет порядок 1—10^{-2} сек., T_2 10^{-3}—10^{-6} сек. Содержание *K*-фазы оценено в 64±5%. Другие методы дают 60—65%. Сравнение эксперим. вторых моментов кривых поглощения при 90° K с теорией показывает, что решетки I и II при этой т-ре являются жесткими. Л. Шекун

56460. **Ядерные резонансные спектры вращательных изомеров, быстро превращающихся друг в друга. Г р е х э м, У о** (Nuclear resonance spectra of rapidly interconverting rotational isomers. G r a h a m D o n a l d M c L e a n, W a u g h J. S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 968—969 (англ.)

Когда барьеры внутреннего вращения молекулы вокруг одной из связей достаточно высоки, возникают вращательные изомеры, обладающие различными спектрами ядерного резонанса. Рассматривается молекула типа этана, имеющая по 2 магнитных ядра на концах. Константа взаимодействия I_{ij} ядер *i* и *j* зависит от угла φ, определяющего взаимную ориентацию двух концов молекулы. Тогда константа I_{ij} (φ) должна быть усреднена по значениям угла φ. Поскольку при наличии барьеров не все ориентации будут равновероятны, спектр будет описываться рядом констант, в данном случае двумя. Разность I_1—I_2 для наблюдавшегося на $CH_3Br \cdot CH_2OH$ при частоте в 40 *Мгц* спектра равна 0,90 *гц*. При нагревании расщепление I_1—I_2 уменьшается, что ясно обнаруживает причину расщепления I_1—I_2 — вращательный изомеризм. К. В.

56461. **Анализ спектров ядерного магнитного резонанса. 3. Пиридин и дейтерированные пиридины. Ш н е й д е р, Б е р н с т е й н, П о п л** (The analysis of nuclear magnetic resonance spectra. 3. Pyridine and deuterated pyridines. S c h n e i d e r W. G., B e r n s t e i n H. J., P o p l e J. A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1487—1495 (англ.)

Изучен спектр ядерного магнитного резонанса пиридина, имеющего группу из пяти взаимодействующих протонов вида AB_2X_2 (см. схему), причем протоны AB_2 имеют близкие значения хим. смещения и близко расположенные линии, тогда как линии от протонов X_2 отделены большим интервалом от линий протонов AB_2. Спин ядра N не вызывает расщепления протонных линий благодаря быстрой квадрупольной релаксации.



В спектре можно выделить 2 группы линий: ~ 25 линий от протонов AB_2 и линии от протонов X_2. Чтобы облегчить анализ спектра пиридина, основные особенности его спектра предварительно выяснены путем анализа спектра более простых, дейтерированных, пиридинов: 2,6-пиридина-d_2, 3-пиридина-d_1, 4-пиридина-d_1. Спектр самого пиридина интерпретирован при следующих значениях констант (в *гц*): $\eta H_0(\sigma_A - \sigma_B) = 15{,}0$; $\eta H_0(\sigma_x - \sigma) = 45{,}6$; $j = 7{,}5$, $j' = 1{,}9$; $J' = 5{,}5$; $J' = 0{,}9$; $J_B = 1{,}6$; $J_x = 0{,}4$. Измерения были проведены на частоте 40 *Мгц* на чистом жидком пиридине. Проведены также измерения в р-рах пиридина в CCl_4, причем оказалось, что константы J' и j' не зависят от разбавления, а значение $\eta H_0(\sigma_A - \sigma_B)$, экстраполированное до бесконечного разбавления, не отличается от соответствующего значения в чистом пиридине. См. также РЖХим, 1957, 65520; Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 45685. К. Валиев

56462. **Определение скорости реакций с электронным переносом с помощью ядерного магнитного резонанса. М а к - К о н н е л л, Б е р д ж е р** (Rates of paramagnetic pulse reactions by nuclear magnetic resonance. M c C o n n e l l H a r d e n M., B e r g e r S t u a r t B.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 230—234 (англ.)

Авторы теоретически обосновали применение ядерного магнитного резонанса (МР) для определения констант скоростей (*k*) бимолекулярных р-ций с электронным переносом (р-ций с «парамагнитным импульсом») типа

$P + D \rightleftarrows D + P$ (P и D — пара- и диамагнитная фазы соответственно). Ядра X, находясь в P, связаны с электронным магнитным моментом через сверхтонкое взаимодействие (СТВ). В молекулах D СТВ отсутствует. В результате форма кривой МР ядер X будет зависеть от средних времен жизни τ_P и τ_D молекул P и D, от времени релаксации τ_p электронного момента молекулы P и от энергии СТВ $\hbar\,\delta\omega$. Рассматривая для простоты случай, когда спин P равен $S = 1/2$, и пренебрегая насыщением, авторы решают ур-ния Блоха для ядер X в трех различных окружениях: D, P с $S_z = +1/2$ и P с $S_z = -1/2$. Окончательное выражение для средней намагниченности ядер X в смеси D, P получается после привлечения кинетич. соображений. Расчеты авторов являются непосредственным обобщением вывода Гутовского и др. (РЖХим, 1953, 8092). Если выполняются условия $\tau_D \gg \tau_P$, $(T_2)_D \not> \tau_D$ и $(\tau\delta\omega / 2)^2 \gg 1$, где $1/\tau = 1/\tau_P + 1/\tau_p$, а $(T_2)_D$ — время поперечной релаксации ядер X в чистой D-фазе, то получается линия поглощения лоренцовой формы, причем $(1/T_2)_{DP} = 1/\tau_D + (1/T_2)_D$. Отсюда следует ф-ла $k = 1/P \times [(1/T_2)_{DP} - (1/T_2)_D]$, где (P) — конц-ия P-фазы. Эту ф-лу использовали раньше Мак — Коннелл и Уивер (РЖХим, 1957, 50469) при изучении р-ции $Cu^{2+} + Cu^+ \rightleftarrows Cu^+ + Cu^{2+}$ ($X - Cu^{63}$) и Брус и др. (РЖХим, 1956, 53685) при изучении р-ции $I + I^+ \rightleftarrows I^+ + I$, где I — N, N'-тетраметил-*n*-фенилдиамин (ядра X — ароматич. протоны).
Л. Шекун

56463. **Об интерпретации парамагнетизма, не зависящего от температуры. Ги, Тийё, Боде** (Sur l'interprétation du paramagnétisme indépendant de la température. Guy Jean, Tillieu Jacques, Baudet Jean), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 4, 574—576 (франц.)

Вариационным методом показано, что парамагнитное слагаемое Ван-Флека в выражении для магнитной восприимчивости молекулы всегда меньше диамагнитной части. Следовательно, не зависящий от т-ры парамагнетизм не может объясняться действием поля, как предполагалось ранее. В рассуждениях не существенно, является ли электронная волновая функция одноэлектронной или многоэлектронной, однако она должна быть действительной (отсутствие собственного магнитного момента).
Е. Никитин

56464. **Молекулярный объем и парахор. Эдуард** (Molecular volumes and the parachor. Edward J. T.), Chemistry and Industry, 1956, № 30, 774—777 (англ.)

Обсуждая различные способы вычисления мол. объемов, автор приходит к выводу, что мол. объемы, вычисленные из кристаллографич. данных, имеют те же относительные значения, что и парахоры соединений.
Из резюме автора

56465. **Вращательная способность D-(+)-винной кислоты и тартратов. Харгривс, Ричардсон** (The rotatory power of D-(+)-tartaric acid and the tartrates. Hargreaves M. K., Richardson P. J.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2260—2271 (англ.)

Привлекая взятые из литературы и собственные эксперим. данные о вращении винной к-ты (I) и ее солей в зависимости от т-ры, р-рителя, длины волны, природы катиона, авторы детально рассматривают вопрос о причинах наблюдаемых различий. В основу истолкования кладется представление о двух конформациях молекул I, возникающих в результате образования внутримолекулярных водородных связей. Сходное объяснение дается и поведению тартратов, где разные конформации возникают в результате влияния катиона.
В. Потапов

56466. **Оптическая изомерия и асимметричные агенты. Сообщение II. Разделение рацемических смесей путем диффузии в жидких молекулярно асимметричных средах. Карасситы** (Isomeria ottica e agenti asimmetrici. Nota II. Scissione di racemi per diffusione in mezzi liquidi molecolarmente asimmetrici. Carassiti Vittorio), Ann. chimica, 1957, 47, № 12, 1337—1358 (итал.)

Статистическим анализом кривых распределения показателей преломления (Gralen N., Kolloid-Z., 1941, 95, 188) доказывается, что при диффузии *рац*-$[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3] \cdot Cl_3$ (I) в 0,5843 *M* водн. р-ре сахарозы происходит разделение рацемич. смеси за счет различных коэф. диффузии D обоих оптич. изомеров в оптически активной среде (D правовращающего I (0,290—0,305) $\cdot 10^{-5}$, а D левовращающего I (0,321—0,341) $\cdot 10^{-5}$ *см²/сек*). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 60332.
Б. Каплан

56467. **Электронографическое исследование поворотной изомерии в *н*-пропилхлориде. Морино, Кутицу** (Electron diffraction study on the rotational isomerism in *n*-propyl chloride. Morino Yonezo, Kuchitsu Kôzo), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 175—184 (англ.)

Электронографически сектор-микрофотометрич. методом изучено строение и поворотная изомерия в $CH_3—CH_2—CH_2Cl$ (I). Найдено, что для I в газовой фазе существуют 2 поворотных изомера: *транс*- и *гош*- со следующими значениями межатомных расстояний и углов: C—Cl $1,77_5 \pm 0,02$ A, C—C $1,53 \pm 0,02$ A, C—H 1,09 A, угол C—C—Cl $111° \pm 2°$. Из дополнительного анализа распределения интенсивности при малых углах рассеяния найдено, что C—C—C $109,5° + 2,5°$ и азимутальный угол *гош*-формы равен $59° \pm 5°$. Доля *транс*-формы в смеси составляет $19 \pm 5\%$. Расчет сумм по состояниям показал, что *гош*-форма на несколько сот *кал/моль* стабильнее *транс*-формы. Это находится в хорошем соответствии со спектроскопич. данными.
В. Спиридонов

56468. **2-метил-1-пропанэтиол. Химические термодинамические свойства и поворотная изомерия. Скотт, Мак-Каллох, Мессерли, Пеннингтон, Хоссенлопп, Финк, Уоддингтон** (2-methyl-1-propanethiol: chemical thermodynamic properties and rotational isomerism. Scott D. W., McCullough J. P., Messerly J. F., Pennington R. E., Hossenlopp I. A., Finke H. L., Waddington Guy), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 55—59 (англ.)

Вычислены хим. термодинамич. свойства 2-метил-1-пропанэтиола (I) в газообразном состоянии при т-рах 0—100° K. Вычисления производились обычными методами статистич. механики с использованием эксперим. значений энтропии, теплоемкости и теплоты образования. Расчет колебательного вклада в термодинамич. функции основан на отнесении колебательных частот I к поворотному изомеру с симметрией C_1. Для внутреннего вращения метильной и меркаптановой групп приняты косинусоидальные барьеры 3-кратной симметрии высоты соответственно 3620 и 1500 *ккал/моль*. Из энтропии и теплоемкости при низких т-рах определена высота барьера для скелетного вращения 5750 *кал/моль*. Этот барьер также имеет косинусоидальную форму и 3-кратную симметрию, что согласуется со спектроскопич. данными, согласно которым разность энергий между поворотными изомерами I мала. Из теплоемкости при высоких т-рах определены параметры эмпирич. функции ангармоничности. Вычислены также стандартная теплота, стандартная свободная энергия и логарифм константы равновесия образования I. Экспериментально определены значения теплоемкости в твердом (от

12° K до тройной точки), жидком (от тройной точки до 350° K) и газообразном (от 350 до 500° K) состояниях, т-ра тройной точки, теплота плавления, термодинамич. функции в твердом и жидком состояниях (0—350° K), теплота испарения (321—362° K), второй вириальный коэф., давление паров и стандартная теплота образования. О. Птицын

56469. **Использование функции Гаусса в качестве межмолекулярного потенциала. Зингер** (Use of Gaussian functions for intermolecular potentials. Singer K.), Nature, 1958, **181**, № 4604, 262—263 (англ.)

Суперпозиция двух гауссовых функций $\varphi(r) = -C_1\exp(-c_1r^2) + C_2\exp(-c_2r^2)$ (1) с четырьмя параметрами C_1, c_1, C_2, $c_2 > 0$ может быть использована для аппроксимации межмолекулярного потенциала. Вблизи минимума φ достаточно точно совпадает с потенциалом Леннард-Джонса. Использование функции вида (1) особенно удобно потому, что в общем виде может быть вычислена потенциальная энергия ансамбля частиц, подчиненных случайному распределению. Обсуждается применение функции φ к вычислению плотности кристаллич. решетки, деформированной бегущими плоскими волнами с гауссовым распределением амплитуд, и к вычислению энергии системы коррелированных атомов. Е. Никитин

56470. **Природа водородной связи. Обзор опубликованных работ и обсуждение. Каннон** (The nature of hydrogen bonding. A review of published work and discussion. Cannon C. G.), Spectrochim. Acta, 1958, 10, № 4, 341—368 (англ.)

56471. **Длина связи O—H как функция расстояния O.....O в водородных связях. Фейльхенфельд** (The O—H bond length as a function of the O.....O distance in hydrogen bonds. Feilchenfeld Hans), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 1, 117-118 (англ.)

Проверена пригодность ранее предложенного автором (РЖХим, 1958, 16760) ур-ния $E = k/L^3$, где E — энергия связи, а L — длина связи, для связей O—H. Приняв для дополнительной энергии системы O—H...O за счет образования водородной связи значение 6 *ккал/моль*, автор после некоторых преобразований получил ур-ние $1/L^3_{OH} + 1/(L_{O...O} - L_{OH})^3 = 1{,}20$ A^{-3}, которое сопоставил с эксперим. данными. Найдено, что выведенное ур-ние согласуется с экспериментом в той же степени, что ранее предложенные ур-ния Уэлша (РЖХим, 1957, 73735) и Липпинкота и Шредера (РЖХим, 1956, 182), выгодно отличаясь от последних простотой, отсутствием параметров, значения которых определяются из измерений водородных связей и отсутствием точек разрыва. В. Алексанян

56472. **Внутримолекулярная водородная связь в *о*-нитроанилинах. Дайалл, Хамбли** (Intramolecular hydrogen bonding in *o*—nitroanilines. Dyall L. K., Hambly A. N.), Chemistry and Industry, 1958, № 9, 262—263 (англ.)

Исследованы ИК-спектры 4-нитро-, 3-нитро-, 2-нитроанилинов, а также ряда производных 2-нитроанилина, в том числе 2,6-динитроанилина и 2,3-динитроанилина в 0,01—0,04 *M* р-рах в C_2Cl_4. Только в случае 2,6-динитроанилина частота вал. кол. связи N—H существенно отклоняется от значения для анилина. Авторы заключают, что только в этом случае имеет место образование внутримолекулярных водородных связей. Д. Б.

См. также: Структура молекул: органич. 56897; по рентген. данным 56496, 56499—56501, 56505, 56506, 58198. Теория твердого состояния 56533. Энергия связей 56753, 56755. Спектры 56388, 56525, 56527, 56528, 56532, 56547, 56614, 56737, 57033, 57295; 21533 Бх. Дипольн. моменты и диэлектрич. с-ва 56515, 56594. Магнитные св-ва 56559—56565, 56570. Внутр. вращение 56497. Реакцион. способность 56764, 57300—57302, 57304, 58224. Межмол. взаимодействие и водородная связь 56473, 56591, 56995. Приборы для исслед. строения молекул 57267. Др. вопр.: молек. структ. стекла 56612, условия молек. видимости в атмосферах комет 57017

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

56473. **Расположение молекул воды в кристаллической решетке милонова основания. Вебер** (Die Anordnung der Wassermolekoln im Kristallgitter der Millonschen Base. Weber Richard), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 7, 231—232 (нем.)

На основании опубликованных ранее работ (РЖХим, 1955, 25988; 1956, 60878) показано, что в кристаллич. решетке милонова основания $(Hg_2N)OH \cdot 2H_2O$ наряду с $(Hg_2N)^{+}_{\infty}$-решеткой существует подобная тридимиту решетка $[OH^- \ldots H_3O^+ \ldots OH^-]_{\infty}$, связи в которой осуществляются посредством водородных мостиков. Л. Милькова

56474. **Структура льда I, определенная рентгено- и нейтронографическими методами. Оустон** (The structure of ice-I, as determined by X-ray and neutron diffraction analysis. Owston P. G.), Advances Phys., 1958, **7**, № 26, 171—188 (англ.)

Обзор. Библ. 43 назв.

56475. **Прямой векторный метод получения симметрически-независимого решения в кристаллографических проблемах в применении к операциям отражения и простого поворота в кристаллах. Дейвиссон** (A direct vector method for obtaining symmetry-independent solutions to crystallographic problems applied to reflections and single rotations in crystals. Davisson J. W.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 570—573 (англ.)

Указано, что вследствие неортогональности координатных осей решение целого ряда задач геометрич. кристаллографии традиционным векторным методом включает в себя сложные алгебраич. преобразования. Матричный метод, хотя иногда и упрощает решение, связан с последующим переходом к исходной системе координат; оба метода подвержены вычислительным ошибкам. Предложен прямой векторный метод получения симметрично-независимого кристаллографич. решения векторных ур-ний с помощью введения координатной системы из 6 осей прямой и обратной решетки. Рассматривается случай отражения в произвольной плоскости и поворот вокруг произвольной оси. Отмечается, что метод упрощает расчеты и сводит к минимуму возможные ошибки. Полученные соотношения применимы к целому ряду проблем: двойникованию, ориентации кристаллов и др. Т. Тархова

56476. **Алгебра структурных факторов. II. Берто, Уэйзер** (Structure factor algebra. II. Bertaut E. F., Waser J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 606—607 (англ.)

Уточнены ранее опубликованные (сообщение I, РЖХим, 1957, 56840) правила для нахождения соотношений симметрии между структурными факторами и для линеаризации структурных факторов. Так, как в общем случае $A^{-1} \neq A$ (A — симметрич. преобразование, не содержащее трансляционного компонента), то вышеуказанные правила точны, если A — операция второго порядка (m, $\bar{1}$, 2). Т. Тархова

56477. **Об анализе кристалла с помощью гармонических рядов. Паники** (Osservazioni di cristallografia armonica. Panichi Ugo. Atti. Accad. naz. Lin-

cei. Mem. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, Sez. 2, 5, № 3, pp. 97—113) (итал.)

56478. **Введение весовых множителей в рядах Фурье для улучшения эффективности сходимости в структурном анализе. Пространственная группа P1. Ванд, Пепинский** (Weighting of Fourier series for improvement of efficiency of convergence in crystal analysis: space group *P*1. Vand V., Pepinsky R.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 9, 563—567 (англ.)

Получена новая ф-ла для весовой функции W, зависящая не только от H, но и от степени уточнения структуры σ и $|F|$; последнее не учитывалось ранее (РЖХим, 1954, 10183, 24921; 1957, 47132). Зависимость от этих переменных проиллюстрирована графически. Полученная ф-ла допускает упрощения и при определенной степени уточнения структуры сводится к $W = 1$ и $W = 0$. В общем случае необходима оценка σ. Обсуждено определение степени ошибки в координатах атомов структуры и результаты сравнены с существующими методами. (Cruickshank D. W. J., Acta Crystallogr., 1949, 2, 65; Luzzati V., Acta Crystallogr., 1952, 5, 802). Предложена модификация метода Лудзати для случаев больших ошибок в координатах. Т. Тархова

56479. **Новый вид трансформации Фурье для анализа неупорядоченных структур. Дуа** (Nouvelle transformation de Fourier pour les analyses de structures désordonnées. Doi K.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 79, 325—343 (франц.)

56480. **Оптический дифрактометр для упрощения рентгенографических исследований высокомолекулярных соединений. Уайкофф, Бэр, Морган, Карлстром** (Optical diffractometer for facilitation of X-ray diffraction studies of macromolecular structures. Wyckoff Harold W., Bear Richard S., Morgan Richard S., Carlstrom Diego), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 12, 1061—1069 (англ.)

Описан прибор, моделирующий дифракцию рентгеновских лучей атомами дифракцией световых волн на специально приготовленной «маске» (прототипом такого прибора являлся предложенный Бреггом «мушиный глаз»). Двумерная картина расположения атомов в структуре, подлежащей проверке, изображается системой кружков, диаметр которых пропорционален рассеивающей способности атомов для рентгеновских лучей. Эта картина уменьшается фотографически и размножается на плоскости в соответствии с параметрами кристаллич. решетки. На полученной фотографич. путем маске масштаб изображения 1А = 0,14 *мм*. Маска помещается между оптич. стеклами в иммерсионной жидкости и с помощью простой оптич. системы освещается пучком параллельных лучей. Дифракционная картина регистрируется фотографически. Применение прибора для получения картины дифракции от высокомолекулярных структур (α-спирали, характерной для волокнистых белков, спиральной структуры дезоксирибонуклеиновой к-ты, коллагена) дало результаты, хорошо согласующиеся с расчетом. Прибор может быть применен для определения фаз рассеяния на одномерных структурах, а также для фурье-преобразования рентгенографич. данных в картину функции межатомных векторов или (с некоторыми ограничениями) в картину структуры. Б. Вайнштейн

56481. **Установка для рентгеновского изучения порошков при повышенных температурах и высоких давлениях газов. Гун, Мейсон, Гибб** (X-ray powder diffraction assembly for studies at elevated temperatures and high gas pressures. Goon Edward J., Mason John T., Gibb Thomas R. P., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 5, 342—344 (англ.)

Разработана конструкция установки для рентгенографич. изучения порошков при повышенных т-рах и высоких давлениях газов, которая использована с камерой типа Страуманиса с видоизмененным механизмом качания. Установка состоит из печи сопротивления с охлаждающим экраном и держателя образца. Образец в печи может нагреваться до 500°, при этом т-ра контролируется с точностью ±1°. Держатель образца из Be и монель-металла способен выдерживать давление газа > 40 *кГ/см²* при 500°. Аппаратура использовалась для структурного изучения системы U — гидрид U—H_2. Определена температурная зависимость параметра решетки UH_3 в области 25—500°. Параметр решетки определен с точностью ±0,001 Å. П. Павлов

56482. **Параметры решетки и кристаллографические углы гексагонального кобальта. Анантхараман** (Lattice parameters and crystallographic angles of hexagonal cobalt. Anantharaman T. R.), Current Sci., 1958, 27, № 2, 51—53 (англ.)

Исследована гексагон. модификация Co, почти свободная от примеси куб. модификации и от обычных дефектов упаковки. Образцы получены расплавлением и медленным охлаждением крупнозернистого Co в вакууме, а затем отжигом в вакууме в течение нескольких недель при 375°. Параметры решетки (20°, дебаевская камера диам. 19 *см*): a 2,5071, c 4,0686 Å, c/a 1,6228. Приведена таблица рассчитанных значений углов между различными кристаллографич. гранями. Э. Гилинская

56483. **Определение элементарной ячейки фазы выделения по одному снимку вращения монокристалла исходной фазы с частицами новой. Багаряцкий Ю. А.**, Кристаллография, 1958, 3, № 1, 10—16

Описывается методика определения координат узлов обратной решетки фазы выделения (ω-фазы в сплаве Ti-Cr), имеющей много ориентировок относительно исходного монокристалла, в пространстве обратной решетки куб. кристалла исходной фазы (β Ti-Cr) с помощью лишь одной рентгенограммы вращения. Резюме автора

56484. **Фазовый анализ сложнолегированных титановых сплавов. Блок Н. И., Глазова А. И., Кохова Р. М., Лашко Н. Ф.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 141—145

Проведен рентгенографич. и хим. анализ Ti-сплавов ВТ-2, ВТ3 и ВТ3-1. Выплавка сплавов производилась в дуговых печах при 2—3-кратном переплаве. Сплавы не содержали C. Для разделения фаз в этих сплавах применялся метод анодного растворения. Хим. методами определялись Ti, Al, Cr и Mo. На рентгенограммах анодных осадков из сплава ВТ-2 в процессе последовательного старения наблюдается уширение линий. Это показывает, что осадки состоят из метастабильной фазы на основе: α_1-Ti. В осадках сплавов ВТ3 и ВТ3-1 до и после старения была обнаружена только β-фаза. Параметр решетки этой фазы при насыщении сплава H_2 равен 3,25 kX, без насыщения 3,20 kX. В отсутствие β-фазы образуются в виде самостоятельной фазы гидриды Ti. Анализ сплавов, обработанных при высоких т-рах в токе N_2, показал, что они состоят из одной или двух фаз. Одна фаза — известный нитрид Ti с параметром решетки 4,23—4,21 kX. Другая фаза также, по-видимому, является нитридом Ti_nN. Рентгенограммы показали, что Ti_nN имеет тетрагон. решетку с параметрами: a 4,92, c 5,16 kX, c/a = 1,05. Межплоскостные расстояния Ti_nN соответствуют данным для ε-фазы системы Ti—N. Е. Шугам

56485. **Новые данные о структуре $BiIn_2$ и возможная структура $TlBi_{1,27-1,59}$, $NaHg_2$, UHg_2, UZr_2 и TiU_2. Макаров Е. С.**, Кристаллография, 1958, 3, № 1, 5—9

Рентгеновское исследование монокристалла $BiIn_2$ показало, что это соединение имеет структуру типа Ni_2In с отношением осей $c/a = 1{,}197$. Предполагается, что аналогичную структуру имеют $TlBi_{1,27 \rightarrow 1,59}$, $NaHg_2$, UHg_2, UZr_2 и TiU_2. Резюме автора

56486. **Рентгенографическое исследование боридов YbB_6, UB_4, HoB_4 и GdB_4. Степанова А. А., Журавлев Н. Н.**, Кристаллография, 1958, **3**, № 1, 94—95

Рентгенографически (метод порошка, камера «Уникум» диам. 190 *мм*, λCu) определен параметр куб. решетки YbB_6 при т-рах 20, 500, 600, 700 и 810°. Рассчитан средний коэф. термич. расширения ($5{,}85 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$), оказавшийся значительно меньше, чем у борида La. Для изоморфных UB_4, HoB_4 и GdB_4 найдены (метод порошка, камера РКУ-114, λCu и Fe) при комнатной т-ре следующие параметры тетрагон. решетки: UB_4 *a* 6,983, *c* 3,930; HoB_4 7,050, 3,992; GdB_4 7,079, 4,030. Кроме основных фаз типа MB_4, образцы содержали некоторое кол-во примеси, дававшей на порошкограммах несколько слабых дополнительных линий.

Э. Гилинская

56487. **Кристаллографические данные для монофосфида олова. Кац, Кон, Бродер** (Crystallographic data for tin monophosphide. Katz G., Kohn J. A., Broder J. D.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 607 (англ.)

Монофосфид Sn получен при попытке синтеза SnP_3. Смесь Sn и P в соотношении 1 : 3 нагревалась в вакууме при 700°, затем медленно охлаждалась до 380°, после чего охлаждалась до комнатной т-ры. Продукт в виде монокристалла напоминает графит по мягкости и спаяности | | (00.1), нерастворим в конц. HNO_3 при 300°. Данные хим. анализа соответствуют ф-ле SnP. По рентгенограммам вращения и прецессии (λ=Mo) определены параметры гексагон. решетки: *a* 8,78, *c* 5,98, ρ 5,01, $Z = 8$, возможные ф. гр. $P\,321$, $P3m1$ и $P\bar{3}m1$. Приведены значения *d* и *I* линий порошкограммы. Э. Гилинская

56488. **Кристаллическая структура Mo_5SiB_2. Аронссон** (The crystal structure of Mo_5SiB_2. Aronsson B.), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 1, 31—37 (англ.)

Рентгенографическим (метод порошка) исследованием сплавов Mo-MoB-Mo_5Si_3 подтверждены данные по фазовой диаграмме системы Mo—Si—B (РЖХим, 1957, 68243). По рентгенограммам от монокристаллов Mo_5SiB_2 (метод Вейссенберга) определена их кристаллич. структура. Структура аналогична структуре Cr_5B_3 (РЖХим, 1953, 4302) с упорядоченным распределением атомов Si и B (определено по проекции ρ(*xz*) и сечению *zy*0 разностного ряда). Структура Mo_5SiB_2 сравнена с аналогичными фазами M_5Si_3X, где X—B, C, N, O, со структурой типа $D\,8_8$.

Э. Гилинская

56489. **Кристаллическая структура $NH_4Cu_7S_4$. Гаттов** (Die Kristallstruktur von $NH_4Cu_7S_4$. Gattow G.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 549—553 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 3631.

56490. **Кристаллы тетрагидрата калиевого тетрабората $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$. Саука Я. Я.**, Кристаллография, 1958, 3, № 1, 93

Кристаллы $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, полученные нейтр-цией с помощью K_2CO_3 горячего р-ра H_3BO_3, на основании гониометрич. исследования отнесены к ромбодипирамидальному виду ромбич. сингонии. Простые формы: {001}, {101}, {011} и {110}. Параметры решетки (определены по рентгенограммам вращения, λCu): *a* 6,83, *b* 11,77, *c* 12,80 A, $Z = 4$. Э. Гилинская

56491. **Кристаллическая структура $CuMn_2O_4$. Синха, Санджана, Бисвас** (The crystal structure of copper manganite. Sinha A. P. B., Sanjana N. R., Biswas A. B.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 2, 191—194 (англ.)

Соединение $CuMn_2O_4$ получено из CuO и Mn_2O_3 в результате р-ции в твердом состоянии. Рентгенографич. исследование проведено методом порошка. Параметры куб. решетки: *a* 8,33A, ρ 5,45, $Z = 8$, ф. гр. $Fd3m$, структура типа шпинели. Методом проб найдено, что атомы металлов занимают положения, соответствующие нормальным шпинелям. На основе кристаллографич. данных, природы связей катионов и квантовомеханич. рассмотрения найдено, что структура может быть описана следующей ф-лой: Cu^{+}(тетр.)$[Mn^{3+}Mn^{4+}]$(окт.)O_4^{2-}. Процесс переноса электронов в р-ции $CuO + Mn_2O_3$ представлен следующим образом: $Mn^{3+}[Cu^{2+}Mn^{3+}]O_4^{2-} \rightarrow Mn^{4+}[Cu^{+}Mn^{3+}]O_4^{2-} \rightarrow Cu^{+}[Mn^{3+}Mn^{4+}]O_4^{2-}$.

Э. Гилинская

56492. **Кристаллографические данные для некоторых тиофосфатов натрия. Элиас** (Crystallographic data on some sodium phosphorothioates. Elias D. P.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 600 (англ.)

Методами вращения и Вейссенберга определены параметры решеток: $Na_3PSO_3 \cdot 12H_2O$ ромбоэдрич., *a* 12,58A, α 42,3, ρ(эксп.) 1,58, ρ(рент.) 1,61, $Z = 2$, ф. гр. $R\bar{3}m$ или $R\,32$ или $R3m$; $Na_3PS_2O_2 \cdot 11H_2O$ ромбич., *a* 12,51, *b* 13,94, *c* 9,48, ρ(эксп.) 1,58, ρ(рент.) 1,58, $Z = 4$ ф. гр. $Pnma$ или $Pn2_1a$; $Na_3PS_3O \cdot 11H_2O$ ромбич., *a* 12,60, *b* 14,02, *c* 9,33, ρ(эксп.) 1,60, ρ(рент.) 1,65, $Z = 4$, ф. гр. $Pnma$ или $Pn2_1a$; $Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$ I монокл., *a* 14,7, *b* 7,09, *c* 14,15, β 92°, ρ(эксп.) 1,67, ρ(рент.) 1,68, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/c$; $Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$ II монокл., *a* 13,62, *b* 12,83, *c* 8,69, β 104°, ρ(эксп.) 1,67, ρ(рент.) 1,68, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/a$.

О. Гайсинская

56493. **Структура высокотемпературной модификации двойного сульфата натрия и лития. Ферланн, Крог-Му** (The structure of the high-temperature modification of sodium lithium sulfate. Förland T., Krogh-Moe J.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 3, 224—225 (англ.)

При повышенных т-рах сняты порошкограммы (λCu-K_α) смешанных кристаллов Li_2SO_4(I)-Na_2SO_4 (II), содержащих 30 мол. % II. Обнаружена гранецентр. куб. решетка при 610°, аналогичная высокотемпературной куб. модификации чистого I (РЖХим, 1958, 7008), параметр решетки увеличен по сравнению с I до 7,34 A. Для твердых р-ров, содержащих 50 мол. % II, при 556° наблюдался переход в куб. объемноцентр. решетку с *a* 5,77A, ρ (выч.) 2,18, $Z = 2$. Вращение сульфатных групп одновременно с трансляцией катионов имеет место, как и у I. Электропроводность куб. смешанных кристаллов I—II (так же как у I) совпадает по величине с электропроводностью расплава. Отсюда делается вывод, что атомам O и катионам нельзя приписать определенного положения в решетке, атомы же S фиксированы в положениях 0,0,0 и $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$. Средний объем SO_4^{2-}-иона возрастал на 10% при добавлении к I 30 мол. % II, но он примерно одинаков для твердых р-ров с содержанием 30 и 50 % II. Таким образом, при переходе от гранецентр. решетки к объемноцентр. увеличивается плотность упаковки анионов и катионов.

О. Гайсинская

56494. **О двойном сульфате типа лангбейнита, $A_2^{+}B_2^{2+}(SO_4)_3$. Гаттов, Цеман** (Über Doppelsulfate vom Langbeinit — Typ, $A_2^{+}B_2^{2+}(SO_4)_3$. Gattow G., Zemann J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **293**, № 5-6, 233—240 (нем.)

Изучена область устойчивости сульфатов типа лангбейнита в периодической системе. Синтезировано 26 соединений, имеющих куб. структуру. Параметры решеток определены асимметрич. методом. Результаты обсуждены с точки зрения кристаллохимии. Приведены доказательства, отвергающие существование безводн. каинита ($KCl \cdot MgSO_4$). Резюме авторов

56495. Кристаллическая структура моноклинной модификации дигидрата теллуропентатионата бария. Фосе, Хьомсланн (The crystal structure of monoclinic barium telluropentathionate dihydrate. Foss Olav, Tjomsland Olav), Acta chem. scand., 1958, 12, № 1, 52—62 (англ.)

Продолжено (РЖХим, 1957, 53759) рентгенографич. исследование монокл. $BaTe(S_2O_3)_2 \cdot 2H_2O$ (I). Структура определена построением двумерных синтезов. Анион имеет симметрию *m* и *цис*-конфигурацию. Размеры его (см. рис.) аналогичны найденным в *транс*-форме аммониевой соли (РЖХим, 1955, 33924). Диэдрич. угол $S_{(1)}S_{(2)}Te/S_{(2)}TeS_{(2)}'$ 103°. Кристаллы имеют слоистую структуру, отличающуюся от структуры трикл. и ромбич. дигидрата пентатионата Ba и сольватов с ацетоном и тетрагидрофураном только способом упаковки слоев. Исследованы кристаллы $BaSe(S_2O_3)_2 \cdot H_2O \cdot {}^1/_2C_4H_8O_2$ (*a* 5,02, *b* 10,59, *c* 22,72, β 102°, *Z* = 4, ф. гр. *A*2/*m*), оказавшиеся изоморфными I. Э. Гилинская

56496. Структура сольвата пентатионата бария с ацетоном. Фосе, Хьомсланн (Structure of a solvate of barium pentathionate with acetone. Foss Olav, Tjomsland Olav), Acta chem. scand., 1958, 12, № 1, 44—51 (англ.)

Продолжено (РЖХим, 1957, 70981) рентгенографич. исследование кристаллов $BaS(S_2O_3)_2 \cdot (CH_3)_2CO \cdot H_2O$ (I). Параметры монокл. решетки: *a* 5,04, *b* 10,47, *c* 13,61 А, β 104°, *Z* = 2, ф. гр. $P2_1/m$. Структура определена по проекциям Фурье вдоль осей *a* и *b*. Основу структуры составляют слои, аналогичные слоям в обеих формах $BaS(S_2O_3)_2 \cdot 2H_2O$ (II). В плоскости *m* расположены атомы Ba, S (средний атом цепи аниона) и молекулы H_2O и $(CH_3)_2CO$. Размеры аниона в I такие же, как в II. Средние межатомные расстояния для I и II (в А): $S_{(1)} - S_{(2)} = S_{(4)} - S_{(5)}$ 2,12; $S_{(2)} - S_{(3)} = S_{(3)} - S_{(4)}$ 2,04, $\angle S_{(1)}S_{(2)}S_{(3)} = \angle S_{(3)}S_{(4)}S_{(5)}$ 105°, $\angle S_{(2)}S_{(3)}S_{(4)}$ 106°, диэдрич. угол $S_{(1)}S_{(2)}S_{(3)}/S_{(2)}S_{(3)}S_{(4)} = S_{(2)}S_{(3)}S_{(4)}/S_{(3)}S_{(4)}S_{(5)}$ 108°. Э. Гилинская

56497. О кристаллической структуре $POCl_3 \cdot SbCl_5$. Линдквист, Бренден (On the crystal structure of $POCl_3$. $SbCl_5$. Lindqvist Ingvar, Brändén Carl Ivar), Acta chem. scand., 1958, 12, № 1, 134 (англ.)

Монокристаллы $POCl_3 \cdot SbCl_5$ получены в капиллярных трубках по методу зонного плавления. Параметры ромбич. решетки (по рентгенограммам вращения и Вейсенберга вокруг *c*-оси, λMo и Cu): *a* 8,06, *b* 16,42, *c* 8,93 А, *Z* = 4, ф. гр. *Pmnb*. Координаты атомов определены из трехмерных синтезов Паттерсона и Фурье. Межатомные расстояния представлены на рисунке. Э. Гилинская

56498. Ренгенометрическое исследование природных фосфатов меди. Шмид (Roentgenometrická identifikace přírodních fosforečnanů mědi natých. Šmid Bohumil), Rozpr. ČSAV. Řada MPV, 1957, 67, № 5, 67—73 (чешск.; рез. русск., англ.)

В результате рентгенографич. (метод порошков) идентификации 17 образцов различных природных фосфатов (РЖХим, 1958, 49863) показана тождественность фосфорохальцита, луннита, элита, псевдомалахита, тагилита и дигидрита. Либетенит оказался отдельных видом минерала. Э. Г.

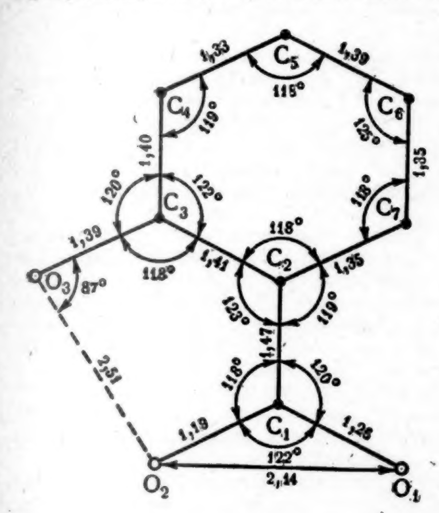
56499. Кристаллическая структура комплекса $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$. Натта, Коррадини, Басси (Crystal structure of the complex $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$. Natta Giulio, Corradini Paolo, Bassi Ivano W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 755—756 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ (РЖХим, 1956, 64306). Параметры решетки: *a* 15,77, *b* 14,24, *c* 7,54 А, ф. гр. *Pnma*, *Z* = 4. Построены проекции Паттерсона и Фурье на плоскость *a b* и найдено, что молекула имеет вид, изображенный на рисунке. Атомы Ti и Al имеют тетраэдрич. координацию и соединены мостиками из атомов Cl, образующими квадратный цикл $Ti(Cl)_2Al$ с расстояниями Ti — Cl и Al — Cl ∼2,5 А. Плоскости циклопентадиенильных колец перпендикулярны линиям, соединяющим центры колец с атомом Ti, но не параллельны друг другу. Расстояния Ti — C все одинаковы и равны 2,3 А. Этильные группы связаны с атомом Al. М. Дяткина

56500. Кристаллическая структура дигидрата салицилата цинка. Клаг, Александер, Саммер (The crystal structure of zinc salicylate dihydrate. Klug Harold P., Alexander Leroy E., Sumner G. Gardner), Acta crystallogr., 1958, 11, № 1, 41—46 (англ.)

Рентгенографически (методы Вейссенберга и прецессионный, $\lambda Cu = K_\alpha$) изучены кристаллы водн. салицилата Zn, полученные по ранее описанной методике (Clark G. L., Kao H., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2151). Авторы считают, что кристаллы представляют собой дигидрат, а не тригидрат, как это сообщалось Кларком и Као, причем значение ϱ(выч.), приводимое последними, по мнению авторов, неверно. Избыток воды сверх двух молекул на молекулу $Zn(C_7H_5O_3)_2$ (∼3/4 молекулы H_2O) отнесен за счет адсорбции влаги или включений. Кристаллы обладают пьезоэффектом. Параметры монокл. решетки: *a* 15,43, *b* 5,35, *c* 9,18 А, β 93,8°, ϱ(выч.) 1,65, *Z* = 2, ф. гр. *C*2. Вводилась поправка на аномальное рассеяние атомами Zn. Учитывалась анизотропия температурных факторов (Hughes E. W., Lipscomb W. N., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1970), индивидуальных для каждого сорта атомов. Структура определена построением проекций электронной плотности ϱ(*xoz*) и ϱ(*xyo*) и разностных синтезов. Без учета рефлексов, на интенсивность которых существенно влияла экстинкция, *Rhol* равно 0,145. Для структуры в целом *R* 0,163. Молекулы дигидрата обособлены и обладают симметрией 2. Координационный

многогранник Zn — тетраэдр. Молекулы воды входят в координационную сферу Zn и участвуют в образовании водородных связей, скрепляющих структуру в направлениях *a* и *b* (соответствующие расстояния O—O равны 2,77 и 2,55 A). В направлении *c* между молекулами действуют лишь ван-дер-ваальсовы силы (наименьшие расстояния C—C в этом направлении 3,63 и 3,75). Расстояния Zn — $O_{(4)}$ (атомы $O_{(4)}$ принадлежат молекулам H_2O) 2,06 A, Zn — $O_{(2)}$ 2,03, Zn — $O_{(1)}$ 2,52. Отсутствие октаэдрич. координации Zn, соответствующей гибридизации $4s\ 4p^3 4d^2$, авторы объясняют неустойчивостью 4*d*-орбит и преимуществом образования водородных связей. Отмечается, что именно карбонильный, а не гидроксильный O карбоксильной группы входит в координационную сферу Zn, это согласуется с результатами структурного исследования $(NH_4)H(C_7H_5O_3)_2 \cdot 2H_2O$ (РЖХим, 1953, 8112). За



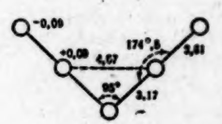
исключением двух атомов O, салициловый радикал плоский. Атомы $O_{(1)}$ и $O_{(3)}$ отклоняются от плоскости на 0,17 и 0,12 A в направлениях к атомам $O_{(4)}$, с которыми они связаны водородной связью. Межатомные расстояния в салициловом радикале сравниваются с ранее опубликованными данными (РЖХим, 1955, 23149). Расстояние между плоскостями двух соседних салициловых радикалов 3,56 A. П. Зоркий

56501. **Кристаллическая и молекулярная структура тиоцианата этилена. Брингеланн, Фосс** (The crystal and molecular structure of ethylene thiocyanate. Bringeland Rasmus, Foss Olav), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 1, 79—88 (англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга, λCu) исследованы кристаллы $NCS \cdot H_2C - CH_2 \cdot SCN$. Параметры ромбич. решетки: *a* 7,39, *b* 7,81, *c* 11,48 A, *Z* = 4, ф. гр. *Pbca*. Координаты атомов (приблизительные для атомов H) найдены по проекциям *hol* и *okl* Паттерсона и Фурье и по соответствующим разностным синтезам. Молекула имеет *транс*-форму, группы CN выведены из плоскости атомов SC—CS. Межатомные расстояния (в A) и валентные углы: C—C 1,51 ± 0,03, C—S 1,80 ± ± 0,01, S—C 1,63 ± 0,01, C—N 1,18 ± 0,02, ∠CCS 110,7° ± 0,9°, ∠CSC 99,4 ± 0,7°, ∠S—C—N 172,3 ± 1,3°. Характер связи в роданидной группе промежуточный между —S—C≡N и —S+=C=N−. Э. Гилинская

56502. **Уточнение кристаллической структуры $N(CH_3)_4J_5$. Брукема, Хавинга, Вибенга** (Refinement of the crystal structure of $N(CH_3)_4J_5$. Broekema J., Havinga E. E., Wiebenga E. H.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 596 (англ.)

Координаты атомов J в структуре $N(CH_3)_4J_5$ (Buckles R. E., и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4379) уточнены по ряду последовательных проекций электронной плотности на 3 координатные оси и по разностным синтезам. Произведена поправка на обрыв ряда; определены константы *B* температурного фактора для независимых атомов J. В результате уточнения фактор *R* снизился от 0,21 до 0,13. Обнаружена анизотропия



теплового колебания атома $J_{(1)}$. Межатомные расстояния и валентные углы в ионе J_5^-: Кратчайшее расстояние J—J между атомами различных ионов 3,63A (стандартное отклонение в длинах связи оценено 0,015 A). В соответствии с определенной ф. гр. (*C* 2/*c*) не обнаружен пьезоэффект; исследование пироэлектрич. свойств показало наличие точки перехода при низких т-рах. Э. Гилинская

56503. **Кристаллическая структура бромида тетра-*н*-пропиламмония. Залкин** (The crystal structure of tetra-*n*-propyl ammonium bromide. Zalkin Allan), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 557—560 (англ.)

Кристаллы $(н\text{-}C_3H_7)_4NBr$ — тетрагональные. Параметры решетки: *a* 9,24, *c* 10,92, *Z* = 2, ф. гр. $I\bar{4}$. Атомы N и Br находятся в частных положениях. Для определения структуры использована центросимметричная проекция Фурье (001). Координаты *Z* найдены на основании известных межатомных расстояний. Уточнение проведено с помощью метода наименьших квадратов. Структура $(н\text{-}C_3H_7)_4NBr^-$ ионная, по типу аналогична структуре ZnS. Каждый ион $(н\text{-}C_3H_7)_4N^+$ окружен четырьмя ионами Br^- и наоборот. Расстояния Br — C составляют 3,91—3,96 A. Е. Шугам

56504. **Сегнетоэлектричество в монохлорацетате аммония. Пепинский, Окая, Мицуи** (Ferroelectricity in ammonium monochloroacetate. Pepinsky R., Okaya Y., Mitsui T.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 600—601 (англ.)

Монохлорацетат аммония диморфен при комнатной т-ре. Форма I ромбич., *a* 5,71; *b* 7,31, *c* 12,08 A, ϱ 1,460, *Z* = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Форма II монокл., *a* 8,42, *b* 11,63, *c* 9,82 A; β 110°, ϱ 1,558, *Z* = 8, ф. гр. *C*2/*c*. Обе формы кристаллизуются при одних и тех же условиях (пропускание сухого NH_3 на холоду через безводн. $ClCH_2$-COOH). Форма II показывает аномалию в ходе диэлектрич. постоянной при —150°, достигающей при этой т-ре значения 15. Ниже —150° обнаружена спонтанная поляризация и гистерезис в сегнетоэлектрич. свойствах. Коэрцитивная сила при —170° ∼10 *э*, поляризация 0,1 $мк \cdot см^{-2}$. Наблюдаемый переход, вероятно, 1-го порядка. Симметрия низкотемпературной фазы, по-видимому, *C*2 (плоскость скольжения отсутствует). О. Гайсинская

56505. **Кристаллическая структура γ-глицина. Иитака** (The crystal structure of γ-glycine. Iitaka Yoichi), Acta crustallogr., 1958, **11**, № 3, 225—226 (англ.)

Рентгенографически (метод колебаний и Вейссенберга) исследована описанная ранее (РЖХим, 1955, 39571) γ-форма глицина (I), обладающая пьезоэлектрич. свойствами, и сравнена с α-глицином (II). Параметры решетки: *a* 7,037, *c* 5,483A, *Z* = 3, ф. гр. $P3_1$ или $P3_2$. Координаты атомов найдены с помощью геометрич. анализа и сечения Харкера *Z* = 1/3. Факторы *R* для отражений *okl*, *hko* и *hkl* равны соответственно 0,14, 0,12 и 0,15 (без учета атомов H). Форма молекулы в **I** и **II** почти одинакова. Межатомные расстояния (в A) и валентные углы: N—$C_{(2)}$ 1,46, $C_{(1)}$—$C_{(2)}$ 1,53,

$C_{(1)}—O_{(1)}$ 1,29, $C_{(1)}—O_{(2)}$ 1,22; $\angle C_{(1)}C_{(2)}N$ 107°, $\angle O_{(1)}C_{(1)}C_{(2)}$ 122°, $\angle O_{(2)}C_{(1)}C_{(2)}$ 114°, $\angle O_{(1)}C_{(1)}O_{(2)}$ 122°. В отличие от II, где имеются два вида энантиоморфных асимметричных молекул, I кристаллизуется только в одном из этих видов. О. Г.

56506. Кристаллическая структура бромгидрата L-тирозина. Сринивасан (The crystal structure of L-tyrosine hydrobromide. Srinivasan R.), Current Sci., 1958, 27, № 2, 46—48 (англ.)

Продолжено рентгенографич. исследование (РЖХим, 1957, 33681) изоморфных кристаллов хлор- и бромгидрата L-тирозина, кристаллизующихся в ф. гр. $P2_1$.

Структура определена с помощью разностных синтезов и методов наложения и минимализации и уточнена методами анализа Фурье и наименьших квадратов. Значения R равны для зоны $hk0$ 11,69%, для $h0l$ 12,0%. Молекулы расположены в слоях ‖ (010) и соединены водородными связями NH... Br, OH... Br и OH... D. Э. Гилинская

56507. Кристаллографические данные для трех триметилстероидов. Гафнер, Хербстейн, Вейбенга (Crystallographic data for three trimethylsteroids. Gafner G., Herbstein F. H., Wybenga F. T.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 9, 603 (англ.)

Определены рентгенографически (метод Вейссенберга, λ Fe-K_α, Mn-фильтр) параметры решетки: дигидроланостерилацетата a 7,51, b 11,32, c 34,92, ϱ (изм.) 1,044, ϱ(выч.) 1,053, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$; эуфилацетата 7,55; 13,78; 27,77; 1,071; 1,077; $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$ тирукаллилацетата a 8,66, b 7,47, c 22,83, β 99°, ϱ(изм.) 1,075, ϱ(выч.) 1,070, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1$. Приведены значения d и I линий порошкограмм. О. Гайсинская

56508. Кристаллографические данные для тетра-(дибензоилметан)-тория и изоморфных комплексов четырехвалентного церия и урана. Вольф, Бернигхаузен (Kristalldaten von Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan) und den isomorphen Komplexen des vierwertigen Cers und Urans. Wolf Leopold, Barnighausen Hartmut), Acta crystallogr., 1957, 10, № 9, 605—606 (нем.)

Кристаллы изученных в-в принадлежат к ромбодипирамидальному классу, простые формы {010}, {110} и {012}. Рентгенографически (метод вращения и качаний) определены параметры решетки: $Ce[CH(C_6H_5CO)_2]_4$ a 10,320, b 20,109, c 23,514, $Th[CH(C_6H_5CO)_2]_4$ 10,398; 20,298, 23,334; $U[CH(C_6H_5CO)_2]_4$ 10,303; 20,136; 23,613 A. Для всех соединений $Z = 4$, веротяная ф. гр. $Pccn$. Положение тяжелых атомов: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{8} + \Delta z$, Δz для Th 0,015 ± 0,002; для Ce и U 0,018 ± 0,002. О. Гайсинская

56509. Кристаллохимия водных кальциевых гидросиликатов. II. Характеристика межслоевой воды. Калоусек, Рой (Crystal chemistry of hudrous calcium silicates: II. Characterization of interlayer water. Kalousek George L., Roy Rustum), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 7, 236—239 (англ.)

Синтетический тоберморит 4—5CaO · $5SiO_2 \cdot 5H_2O$ (I) и природный и синтетич. образцы ксонотлита 5CaO · $5SiO_2 \cdot H_2O$ (II) исследовались с помощью ИК-спектров поглощения. Соответствующие кривые имеют явное сходство в интервале 7—15 μ. Различия обусловлены характером связи молекул H_2O и ионов OH^-. I имеет полосу поглощения (ПП) при 6,5 μ, объясняющуюся присутствием свободной межслоевой воды (аналогичной цеолитной) и при 2,9 μ — наличием «связанных» OH. У II имеется лишь ПП при 2,75 μ, обусловленная присутствием свободных групп OH, и очень слабая — при 2,9 μ, объясняющаяся, возможно, адсорбированной свободной водой. В образце синтезированного при 300° II ПП 2,9 μ интенсивнее. Приведенные результаты позволяют объяснить, напр, различное отношение данных минералов к изменению т-ры: постоянство объема у II и значительная усушка у I (у II отсутствует межслоевая вода). Волокнистые формы I обнаруживают еще одну ПП при 6,5—7 μ, интенсивность которой возрастает с увеличением содержания CaO. Приводятся рентгенодифрактометрич. кривые для I до и после высушивания при 650°, позволяющие высказать предположение об удалении при этой т-ре не только межслоевой воды, но и связанных OH. Дается сравнение I с глинистыми минералами (вермикулитом и монтмориллонитом). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 52738. Г. Попов

56510. Преобразование кристаллов каолинита. Определение с помощью электронной микродифракции структуры продуктов изменения. Оберлен (Матьё-Сико) (Altération des cristaux de kaolinite; détermination par microdiffraction électronique, de la structure des produits altérés. Oberlin (Mathieu-Sicaud) Agnès), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 12, 1658—1661 (франц.)

Ранее было установлено (РЖХим, 1958, 53307), что после мягкой обработки методом перколяции-сушки (в течение нескольких недель) кристаллы каолинита утоньшаются и сворачиваются в большей или меньшей степени. Это преобразование сопровождается изменением интенсивностей рефлексов картин микродифракции электронов от соответствующих монокристаллов, в частности, усиливаются рефлексы 330, $\bar{3}\bar{3}0$, ранее значительно более слабые, чем рефлексы 060, $0\bar{6}0$. В результате сопоставления эксперим. интенсивностей с рассчитанными для рефлексов $hk0$, отвечающих известным структурам каолинитовых минералов, выяснено, что каолинит в результате указанной обработки превращается в метагаллуазит. Однако это заключение основано на неоправданном предположении, что в дифракционном поле представлены рефлексы $hk0$, между тем как вследствие моноклинности в плоскости отражения попадают рефлексы $\overset{\pm}{1}k0$, $\overset{\pm}{2}k\overset{\mp}{1}$, $\overset{\pm}{3}k\overset{\pm}{1}$, $\overset{\pm}{4}k\overset{\pm}{2}$, $\overset{\pm}{5}k\overset{\mp}{2}$ и т. д. Б. Звягин

56511. Электронографическое исследование продуктов поверхностного окисления ковара, сплава Fe-Ni-Co. Оно (Ono Kazumasa), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1956, 25, № 12, 500—506 (японск.; рез. англ.)

Для изучения адгезии ковара (Fe 54, Ni 29, Co 17%, γ-фаза при комнатной т-ре) к стеклу проводились электронографич. и рентгенографич. исследования структуры и поверхностных продуктов окисления сплава. Найдено, что в холодно обработанном образце, состоящем из γ- и α-фаз, при электролитич. полировке α-фаза растворяется и электронографич. изучению подвергается образец только в γ-фазе. Таким путем приготовлялись поверхности с переменным кол-вом α- и γ-фаз. Окисление поверхности, состоящей из γ-фазы, дает окись типа шпинели, состоящей из α-фазы,—

окись типа гематита (ниже 500°). При более высоких т-рах (~600°) оба типа поверхностей дают шпинель. Замечено, что окись типа шпинели благоприятствует адгезии металла к стеклу. Однако и окись типа гематита дает достаточно прочное соединение.

Резюме автора

56512. **Метод получения позитивных реплик и подготовка образцов стали для электронномикроскопического исследования. Ле-Поле, Вейк** (A method for making positive replicas and the preparation of steel specimen for electron microscopy. Le Poole J. B., Wijk F. van), Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1958 (1957), 56, 409—414 (англ.)

56513. **Несовершенство кристаллической решетки и окрашивание минералов. Изетти** (Le imperfezioni dei reticoli cristallini e la colorazione dei minerali. Isetti Giovanni), Period. mineral., 1957, 26, № 2-3, 227—241 (итал.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 28 назв. В. Ш.

56514. **Классификация свойств ионных кристаллов и энергия решетки. Воробьев А. А.,** Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 160—162

Показано, что свойства ионных кристаллов по отношению энергии решетки разделяются на 2 группы. С увеличением энергии решетки возрастает устойчивость структуры и увеличиваются соответствующие характеристики — т-ра и теплота плавления, механич. и электрич. прочность и др. Соответственно с увеличением устойчивости структуры уменьшаются тепловое расширение, электропроводность, диэлектрич. потери и пр. Таким образом, величина энергии решетки позволяет производить комплексную оценку свойств ионного соединения данного гомологич. ряда.

Резюме автора

56515. **Теория диэлектрической релаксации для трехмерного полярного ротатора. Модели решеток, приводящие к кривой потерь с двумя временами релаксации. Гофман, Аксилрод** (Theory of dielectric relaxation for the three-dimensional polar rotator: lattice models leading to bimodal loss curves. Hoffman John D., Axilrod Benjamin M.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 2, 61—73 (англ.)

Теоретически исследуется частотная зависимость диэлектрич. релаксации простых трехмерных решеток, состоящих из полярных молекул. Рассмотрены молекулы спец. формы, для которых существует одно стабильное и четыре перпендикулярных к нему метастабильных положения равновесия с попарно одинаковой энергией. При определенных условиях для объемноцентр. орторомбич. и тетрагон. решеток частотная кривая потерь может иметь 2 пика. Все модели с изотропным барьером, как в кубоцентр. решетке, приводят к кривой с одним пиком. Обсуждается температурная зависимость кривой потерь, статич. диэлектрич. постоянная и конфигурационная энтропия. Рассматривается резкое изменение этих свойств, происходящее при фазовом переходе. Сравниваются с опытом качеств. предсказания, основанные на модели трехмерной решетки, в которой каждый диполь обладает единственной стабильной ориентацией. Точка зрения, что кривая с несколькими временами релаксации обусловливается анизотропией кристаллич. поля, подтверждается правильной температурной зависимостью формы кривой. Так, для широких кривых релаксации наблюдается сужение при повышении т-ры, что свидетельствует, что уширение не определяется флуктуациями структуры. К. Толпыго

56516. **Влияние распада аустенита на скорость диффузии водорода в стали. Рябов Р. А., Гельд П. В.,** Физ. металлов и металловедение, 1957, 4, № 1, 189—190

На кривых температурной зависимости логарифма скорости диффузии H_2 ($p = 1$ *атм*) в хромоникелевых сталях в интервале 600—1300° K наблюдаются аномалии в виде изломов при ~ 1000° K и в области 700—750° K, соответствующих 1-й и 2-й ступеням превращения аустенита. А. Хейнман

56517. **Образование ионных пар в кремнии. Майта** (Ion pairing in silicon. Maita J. P.), Phys. and Chem. Solids, 1958, 4, № 1-2, 68—70 (англ.)

Показано, что в Si могут возникать ионные пары. Результаты изучения процесса образования пар применены к определению диффузии Li в Si при низких т-рах и к расчету наименьшего расстояния между ионами, образующими пару. Резюме автора

56518. **Исчезновение окисной пленки на поверхности циркония. Миш** (Dissolution of the oxide film on zirconium. Misch R. D.), Acta metallurgica, 1957, 5, № 3, 179—180 (англ.)

См. РЖМет, 1957, 15247.

56519. **Термическое расширение твердых тел при высоких температурах. Истабрук** (Thermal expansion of solids at high temperatures. Eastabrook J. N.), Philos. Mag., 1957, 2, № 24, 1421—1426 (англ.)

56520. **Кристаллография и термические превращения кронстедита. Стедман, Юэлл** (Crystallography and thermal transformations of cronstedtite. Steadman R., Youell R. F.), Nature, 1957, 180, № 4594, 1066—1067 (англ.)

56521. **Зависимость оптического поглощения от кристаллографической ориентации в гейколите. Сёда** (Dependence of the optical absorption on the crystallographic orientation in heikolite. Shoda Tokugoro), Mineral. J., 1956, 2, № 1, 39—47 (англ.)

Установлены главные оси эллипсоида поглощения гейколита: X почти $\perp$ (100), $Y \parallel$ [010] и Z почти $\parallel$ [001]. Ориентации осей X и Z не совпадают с главными осями оптич. индикатрисы кристалла.

Резюме автора

56522. **Поглощение света в кристаллах галогенидов ртути. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 2, 220—224

Исследовано влияние структуры решетки на уровни оптич. возбуждения кристаллов галогенидов Hg. Спектр поглощения красной (тетрагон). HgJ_2 при 77,3° K состоит из узких линий 5330 и 4932 A вблизи края собственного поглощения, широких (~ 100—150 A) полос при 3960 и 3725 A в глубине области собственного поглощения и двух ступенек. Линии приписаны неполяризующим, а полосы — поляризующим экситонам. Стехиометрич. избыток Hg или J не влияет на спектр поглощения, а дефекты решетки искажают и размывают уровни возбуждения, но не дают новых линий. Поэтому авторы считают, что дискретная структура края поглощения связана с возбуждением экситонов в основной решетке. В спектре поглощения желтой (ромбич.) HgJ_2 и ромбич. $HgBr_2$ дискретная структура отсутствует. Высказано предположение, что уровни возбуждения зависят от геометрии решетки — симметрии и координационных сфер. В спектре тонких (~ 0,5 μ) поликристаллич. слоев тетрагон. HgJ при 77,3° K вблизи края основного поглощения обнаружена широкая (~ 100—150 A) полоса при 4240 A, приписанная поляризующим экситонам. При переходе красной модификации HgJ_2 в желтую HgJ_2 одновременно с дискретной структурой спектра исчезает и фотопроводимость, что указывает на важную роль экситонов в явлении внутреннего фотоэффекта.

А. Хейнман

56523. **Приэлектродные явления в щелочно-галоидных кристаллах при высоких температурах. Косман М. С., Писаренко В. Ф.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 693—695

Исследован спектр поглощения монокристаллич. пластинок NaCl, KCl, KBr и KJ, подвергнутых электролизу между плоскими электродами при 450—600° и напряженностях поля 50—400 *в/см*. В начале электролиза в спектре прикатодного слоя (толщиной $< 0,05$ *мм*) появляются V_2-, V_3-, V_4- и V_7-полосы поглощения. На более поздних стадиях окрашивается объем кристалла и появляются *F*-, *M*- и *U*-полосы при сохранении *V*-полос. Образование *V*-центров объяснено локализацией дырок, введенных из анода, на вакантных катионных узлах, образующихся в прикатодном слое в результате выделения металла на катоде. А. Хейнман

56524. Край основного поглощения алмаза. Кастерс, Рал (Fundamental absorption edge of diamond. Custers J. F. H., Raal F. A.), Nature, 1957, 179, № 4553, 268—269 (англ.)

Согласно существующей классификации длинноволновый край основного поглощения алмазов типа I и II лежит соответственно при ~ 3000 и 2250 А. Обнаружено, что положение края поглощения алмазов типа I зависит от толщины алмаза; так, у пластинок толщиной 0,457 и 0,058 *мм* край поглощения лежит соответственно при 2700 и 2220 А, хотя по люминесцентным свойствам этот алмаз принадлежит к типу I. Кривая зависимости коэф. поглощения (вычисленного с учетом отражения) от длины волны круто спадает при 2220 А и имеет ступеньку, простирающуюся до 3320 А. Край поглощения при 2220 А отождествлен с нормальным краем основного поглощения алмаза. Он обнаруживается в достаточно тонких образцах алмазов типа I. Поглощение в области ступеньки приписано примесям или дефектам решетки. Сделан вывод, что алмазы типа II содержат меньше нарушений разного типа, чем алмазы типа I. А. Хейнман

56525. Природа тонкой структуры в оптических спектрах кристаллов CdS. Броуде, Еременко, Рашба (Природа тонкої структури в оптичних спектрах кристалів CdS. Броуде В. Л., Еременко В. В., Рашба Е. Й.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 1, 96 (укр.)

Тонкая структура края поглощения кристаллов CdS исследована в поляризованном свете при 20° К. Из десяти узких полос поглощения в интервале 20 400—20 600 $см^{-1}$ лишь одна (20 585 $см^{-1}$) наблюдается в обеих компонентах спектра. Все остальные полосы сильно поляризованы в направлении, перпендикулярном оптич. оси. Исследование более чем 150 образцов показывает, что положение отдельных полос, а иногда и их поляризация слегка изменяются от образца к образцу, тогда как относительные интенсивности этих полос сильно различаются не только для различных образцов, но и для различных участков одного и того же образца. Некоторые полосы совсем отсутствуют в спектрах ряда образцов. Сделан вывод, что тонкая структура края поглощения обусловлена дефектами решетки, а не собственным поглощением (в том числе и экситонным). В спектрах люминесценции этих образцов при 20,4° К наблюдаются узкие полосы, смежные с полосами поглощения и приписанные не экситонам, а электронным переходам вблизи пространственно разделенных дефектов. В противном случае установление теплового равновесия в возбужденном состоянии (при $T = 20°$ К $kT = 14$ $см^{-1}$) привело бы к люминесценции только с наинизшего возбужденного уровня. В области 20 600—21 100 $см^{-1}$ наблюдаются широкие полосы поглощения, одинаковые для всех образцов. А. Хейнман

56526. Поглощение мягких рентгеновских лучей вблизи *K*-края Mg в металлическом магнии. Баурман, Ульмер (Die Absorption weicher Röntgen-Strahlen in der Umgebung der Mg K-Kante in Magnesium. Bautmann Erwin, Ulmer Kurt), Z. Naturforsch, 1957, **12a**, № 8, 670—671 (нем.)

Массовый коэф. поглощения (μ/ϱ) металлич. Mg (в виде фольг толщиной 2—16 μ) измерялся в области λ 7—24 А. В качестве монохроматич. излучения служили непрерывный спектр различных анодов, полученный с помощью вакуумного спектрометра с дифракционной решеткой, и флуоресцентное *K*-излучение Si, Al, Mg и Na. Из экспериментально найденных значений μ/ϱ определены постоянные в ф-ле $\mu/\varrho = c\lambda^m$; $c = 9,2$ и $m = 2,9$ для $\lambda < \lambda_{MgK}$, $c = 0,54$ и $m = 3,0$ для $\lambda > \lambda_{Mgk}$. Скачок поглощения в *K*-крае Mg составляет 13,5. Р. Баринский

56527. Исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения щелочно-галоидных соединений. Смирнова И. С., Нарбутт К. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 10, 1375—1380

Исследованы L_{III}-края поглощения Cs и J во всех галогенидах Cs и во всех йодидах щел. металлов L_{III}-спектры Cs характеризуются интенсивным 1-м максимумом и слабым 2-м максимумом; в L_{III}-спектрах J наблюдается обратное отношение интенсивностей. При переходе от одного соединения к другому изменяются в основном интенсивность и форма 2-го максимума L_{III}-спектров Cs и J, приписанного авторами переходам $2p \rightarrow ns$; положение 1-го максимума в спектрах Cs не изменяется, а в спектрах J варьирует в пределах 1,4 эв. Сделан вывод, что энергетич. положение линий селективного поглощения (основной и побочной *d*- и *s*-серий) не зависит от хим. связи и что последняя влияет лишь на отношение интенсивностей линий основной и побочной серий. А. Хейнман

56528. Спектроскопическое исследование поглощения и люминесценции хлористой меди, введенной в кристалл каменной соли. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 2, 204—209

Кристаллы NaCl (I) — CuCl (II), выращенные из расплава, содержащего до 10% II, совершенно прозрачны, обнаруживают интенсивное голубое рассеяние света и, по-видимому, содержат колл. частицы II в гомог. твердом р-ре I—II. Спектр поглощения колл. частиц при 77,3° К состоит из узкой полосы 3846 А и широкой полосы при 3765 А. При 4,2° К они смещаются к 3868 и 3780 А, при 20° С — к 380 и 371 *мμ*. Наблюдается строгое постоянство положения полос для разных образцов I—II с высокой конц-ией II. При малых конц-иях II положение, ширина и число полос различны для различных образцов, что приписано влиянию поля решетки I на уровни мелких частиц II. Кристаллы I—II обладают интенсивной люминесценцией при возбуждении в области поглощения II при низких т-рах. При 77,3° К излучение кристаллов с большой конц-ией II состоит из дублета 3851—3841 А и двух широких полос 3775 и 3725 А. Спектры излучения и поглощения этих образцов полностью подобны и отличаются только тем, что каждой полосе поглощения соответствуют две полосы излучения, что приписано реабсорбции излучения. Наличие самообращения указывает на полное совпадение положений полос поглощения и излучения, т. е. излучение обусловлено резонансными переходами между уровнями, обусловливающими поглощение. Резонансное линейчатое излучение наблюдается также у чистых кристаллов II, CuBr и CuJ. А. Хейнман

56529. Поглощение, флуоресценция и магнитные свойства хлорида гадолиния $GdCl_3 \cdot 6H_2O$. Дике, Лиопольд (Absorption, fluorescence, and magnetic properties of gadolinium chloride ($GdCl_3 \cdot 6H_2O$).

Dieke G. H., Leopold L.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 10, 944—954 (англ.)

56530. **Исследование люминесценции фтористого натрия, активированного ураном. Свердлов З. М.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 356—360

Проведено исследование свойств люминесценции (Л) и поглощения урансодержащих сплавов фтористого натрия. Установлено, что затухание Л NaF + U протекает по сложному закону, отличному от закона затухания Л ураниловых солей, причем в процессе затухания изменяется спектр Л сплавов. Установлено, что причиной тушения Л NaF + U при высоких конц-иях U являются хим. факторы. На основании исследования зависимости интенсивности Л перлов NaF + U от конц-ии U и посторонних примесей разработаны простой люминесцентный метод и визуальный фотометр для колич. определения содержания U в породах и рудах. Резюме автора

56531. **Галофосфатные фосфоры, активированные церием. Гендерсон, Ранби** (Cerium-activated halophosphate phosphors. Henderson S. T., Ranby P. W.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 10, 612—615 (англ.)

Описаны люминесцентные характеристики новой группы фосфоров на основе галофосфатов Ca и Sr, активированных Ce и Mn. Фосфоры получают прокалкой смеси $CaCO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$ и $CaF_2(CaCl_2)$ в кварцевых тиглях при 1100—1200° в атмосфере $H_2 + N_2$. На треугольной диаграмме $CaO - CaF_2 - P_2O_5$ установлена область составов исходных смесей, прокалка которых дает фосфоры со структурой апатита. Активатор входит в решетку в виде ионов Ce^{3+}, избыточный положительный заряд которых компенсируется ионами F^-. Фосфоры сильно возбуждаются коротковолновыми УФ-лучами, тогда как длинноволновые УФ-лучи дают лишь слабую люминесценцию иона Mn^{2+}. В присутствии Mn, кроме УФ-полосы излучения Ce, при 3400 A наблюдается интенсивная видимая полоса излучения, положение которой зависит от конц-ии Mn и отношения F : Cl. Частичная замена Ca на Sr повышает яркость свечения. Приведены оптимальные составы шихты для синтеза фосфоров и исследованы галофосфаты, активированные Sb, As, Sn, Pb и Ag. А. Хейнман

56532. **К вопросу о расчете спектров люминесценции кристаллофосфоров. Потехина Н. Д.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 3, 388—392

Полуклассическим методом рассчитаны полосы поглощения и испускания фосфора NaCl-Ag. Влияние поля кристалла на уровни энергии иона Ag^+ учитывается в рамках теории ионных кристаллов Борна — Майера с поправками на конечные размеры ионов по Вильямсу (Williams F. E., J. Chem. Phys., 1951, 19, 457). Из всех возможных колебаний комплекса $Ag^+ + 6Cl^-$ выбраны лишь полносимметрич. колебания ионов Cl^- около иона Ag^+, так что расстояние $a + \Delta a$ между Ag^+ и Cl^- оказывается единственной конфигурационной координатой в расчете. В ходе расчета определены поляризуемости и радиусы иона Ag^+ в основном и возбужденном состояниях и константы отталкивания для этих состояний при взаимодействии $Ag^+ - Cl^-$. Вычислена энергия E комплекса $Ag^+ + 6Cl^-$ как функция расстояния между Ag^+ и Cl^- и получены конфигурационные кривые для состояний $^1S_0$, $^3D_1$ и $^3P_1$ (в *эв*): $E_{^1S_0} = 4{,}9971$ $(\Delta a - 0{,}0689)^2 - 0{,}2787$; $E_{^3D_1} = 4{,}4777$ $(\Delta a + 0{,}1069)^2 + 3{,}3533$; $E_{^3P_1} = 5{,}4004$ $(\Delta a + 0{,}3531)^2 + 5{,}3898$. На основе этих кривых и в предположении больцмановского распределения центров по конфигурациям Δa найдены полосы излучения и поглощения для переходов $^3D_1 - {}^1S_0$ и $^3P_1 - {}^1S_0$ в ионе Ag^+. Вычисленные положения и полуширины полос для перехода $^3D_1 - {}^1S_0$ сильно отличаются от экспериментальных. Для перехода $^3P_1 - {}^1S_0$ результаты удовлетворительны: для поглощения расстояние между теоретич. и эксперим. максимумами равно 0,7 *эв*, для излучения $\sim 0{,}2$ *эв*. Указано, что пригодность метода Вильямса может быть оценена путем независимого выбора между запрещенным $D - S$- или разрешенным $P - S$-переходом. А. Хейнман

56533. **Исследование органических сцинтилляторов. Сангстер, Эрвин** (Study of organic scintillators. Sangster Raymond C., Irvine John W., Jr.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 670—715 (англ.)

Исследована эффективность сцинтилляций и спектры фотофлуоресценции 55 чистых органич. кристаллов. Установлена качеств., а в простейших случаях полуколич. связь между сцинтилляционными свойствами и структурой молекул, а также подвижностью π-электронов внутри молекул. Наилучшими сцинтилляторами являются преимущественно бесцветные в-ва с высокой т-рой плавления, молекулы которых имеют простую структуру, не содержат тяжелых атомов, обладают интенсивным резонансным сопряжением колец и имеют двойные этиленовые связи и другие группы, создающие протяженные, жестко связанные системы. Из резюме авторов

56534. **Длительность люминесценции центров окраски в ионных кристаллах. Бонч-Бруевич А. М., Тищенко Г. А., Феофилов П. П.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 1, 136—140

Исследована люминесценция сложных центров окраски монокристаллов LiF, NaF и CaF_2, окрашенных рентгенизацией или γ-облучением. Все кристаллы обнаруживают достаточно яркое свечение при возбуждении в области полос поглощения соответствующих центров окраски. Спектры излучения центров окраски LiF состоят из двух широких полос при ~ 530 и 690 *мμ*. Центры, дающие полосу при 530 *мμ*, ориентированы по осям симметрии 3-го порядка, центры, дающие полосу при 690 *мμ*,— по осям 2-го порядка и отождествлены с F_2-центрами. Спектр излучения NaF представляет собой широкую полосу при 700 *мμ*. В кристаллах CaF_2 обнаружены 2 типа центров окраски с различными спектрами излучения. Для всех кристаллов длительность люминесценции τ-центров окраски равна $\sim 10^{-8}$ сек. Она не зависит от способа окрашивания, интенсивности и длины волны возбуждающего света, конц-ии центров окраски и т-ры вплоть до —196°. Свечение приписано разрешенным дипольным переходам. Выход свечения для CaF_2 равен $\sim 0{,}1$. По значениям τ и данным о выходе вычислено, что сила осциллятора для сложных центров окраски равна 0,01—0,03, т. е. значительно меньше ожидаемой. А. Хейнман

56535. **Система $CdO - B_2O_3$. II. Флуоресценция. Хаммел, Суббарао** (The system cadmium oxide-boric oxide. II. Fluorescence. Hummel F. A., Subbarao E. C.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 10, 616—618 (англ.)

Исследована флуоресценция соединений $2CdO \cdot B_2O_3$ (I), $3CdO \cdot 2B_2O_3$ (II) и $2CdO \cdot 3B_2O_3$ (III), активированных 0,01—2 вес.% MnO. При возбуждении λ 2537 A все фосфоры излучают в оранжевой или оранжево-красной областях спектра с максимумом при ~ 6200 A при комнатной т-ре. Для всех соединений интенсивность излучения максимальна в интервале 0,1—1 вес.% MnO. При эквивалентном содержании MnO II имеет максим. яркость свечения, I — немного меньшую и III — вдвое меньшую. При возбуждении катодными лучами I и II флуоресцируют оранжевым светом, а III — зеленым. Исследовано свечение I, II и III, активированных Sn, Sb, Ti, Hg, Sm, Bi, Ag, Tl

и Pb при возбуждении λ 2537 и 3650 А и катодными лучами. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 7483. А. Х.

56536. Влияние кристаллической структуры на люминесценцию Li_2TiO_3, активированного Mn. Лоренз, Пренер (Effect of crystal structure upon the luminescence of manganeseactivated lithium titanate. Lorenz M. R., Prener J. S.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 5, 1013—1015 (англ.)

В согласии с литературными данными найдено, что отожженный при 900° Li_2TiO_3 имеет гранецентр. куб. решетку с упорядоченным расположением катионов (I). В присутствии MgO, а также при быстром охлаждении Li_2TiO_3 имеет решетку типа NaCl с беспорядочным распределением Li^+ и Ti^{4+} по катионным узлам (II). Спектры излучения Li_2TiO_3, активированного Mn^{4+}, при —195° при возбуждении λ 3690 А состоят из девяти узких полос в области 675—697 *mμ* для кристаллов I и из одной широкой полосы в той же области для кристаллов II. Фосфоресценция кристаллов I при —195° затухает по экспоненте с $\tau = 1{,}1$ мсек.; при повышении т-ры до —40° τ уменьшается. Для кристаллов II кривая затухания представляет сумму экспонент. Из рентгенографич. и спектральных измерений следует, что увеличение беспорядка в расположении катионов по мере введения MgO сопровождается постепенным исчезновением тонкой структуры в спектрах излучения и заменой ее широкой бесструктурной полосой. В кристаллах I ион Mn^{4+} окружен шестью ионами O^{2-} и эта конфигурация определяет спектр поглощения и свечения фосфора. Величина τ зависит также от расположения более далеких соседей. При повышении т-ры появляются заметные отклонения от куб. симметрии вокруг Mn^{4+} и τ падает. В кристаллах II различные ионы Mn^{4+} находятся в несколько различном окружении, что приводит к затуханию по сумме экспонент. Однако ближайшее окружение иона Mn^{4+} ионами O^{2-} изменяется мало, и поэтому изменения в энергии переходов также малы, что совместно с нарушением правил отбора по четности состояний приводит к замене тонкой структуры широкой полосой в той же области спектра. А. Хейнман

56537. О разрушении кристаллофосфоров под действием давления. Мейер (Über die Druckzerstörung der Kristallphosphore. Meier Hans), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1007—1014 (нем.)

Исследовано влияние статич. давления *P* до 5000 *ат* на интенсивность *I* флуоресценции и фосфоресценции фосфоров ZnS = Cu и ZnS · CdS = Ag, а также на их фотопроводимость Δσ и фотодиэлектрич. эффект Δε (возрастание диэлектрич. проницаемости при освещении). Оптич. рассеяние и реабсорбция исключались путем распределения фосфора на подложке в виде тонкого слоя толщиной в одно зерно (0,02 *г* фосфора на 12 *см*²). При увеличении *P*, *I*, Δδ и Δε сначала резко падают, приближаясь к некоторым постоянным небольшим значениям при дальнейшем росте *P*. Кривые падения *I*, Δσ и Δε имеют аналогичный ход, указывающий на тесную связь этих явлений. При 5000 *ат I* равна 10% начального значения, а Δε близко к нулю. По мнению автора, наблюдаемые эффекты обусловлены как увеличением доли безызлучательных переходов вследствие образования дефектов решетки под действием давления, так и, в основном, разрушением центров свечения в результате изменения окружения активатора, который при больших *P* вытесняется из междуузлий решетки основания. Рассмотрены возможные механизмы процесса, но окончательные выводы не сделаны. А. Хейнман

56538. Люминесценция рентгенизованных щелочно-галоидных кристаллов, вызванная механическим напряжением. Мец, Швейгер, Лейдер, Джирифалко (Stress activated luminescence in X-irradiated alkali halide crystals. Metz F. I., Schweiger R. N., Leider H. R., Girifalco L. A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 86—89 (англ.)

Рентгенизованные монокристаллы KBr (I), LiF (II) и NaCl (III) подвергались 0—15%-ной пластич. деформации (Д) сжатием вдоль длинной оси при комнатной т-ре. Д сопровождается люминесценцией (Л), интенсивность *I* которой по различным побочным причинам возрастает в интервале Д 0—5%. Результаты относятся к Д > 5%. Для I и II в области 5—15%-ной Д *I* постоянна, а для III уменьшается по неизвестным причинам. При снятии нагрузки *I* падает до нуля за время <1 сек. При повторном сжатии *I* увеличивается до исходного значения с той же скоростью. Для всех солей I пропорциональна скорости Д (для III — при условии, что *I* сравниваются при одинаковых Д). Зависимость *I* от времени рентгенизации обнаруживает насыщение для I и III через 20 мин. облучения, а для II *I* растет пропорционально времени вплоть до 120 мин. *I* слабо увеличивается с т-рой в интервале 10—30°. Энергия активации, вычисленная из наклона $\lg I = f(1/T)$, равно 0,05 *эв*. Спектры Л всех солей состоят из двух полос при ~3500 и ~4500 А. Отношение *I* во 2-й полосе к *I* в 1-й возрастает на 80% в интервале Д 0—15% для I и III и уменьшается для II. Спектр поглощения не изменяется в результате Д. Результаты хорошо объясняются следующим механизмом Л. Тепловые вспышки, вызванные движением дислокаций при Д, возбуждают электроны *F*-центров в зону проводимости. Электроны проводимости рекомбинируют с атомами галоида или анионными вакансиями, обусловливая появление двух полос Л. А. Хейнман

56539. О возбуждении люминесценции цинкосульфидных люминофоров α-частицами различной энергии. Ортман (Über die lumineszenzerregende Wirkung von Alpha-Teilchen verschiedener Energie auf Zinksulfid-Leuchtmassen. Ortmann H.), Exptl. Techn. Phys., 1956, 4, № 6, 275—278 (нем.)

Яркость стандартного образца люминофора ZnS-Cu(10^{-4}), полученного в присутствии O_2, пропорциональна конц-ии радиоактивного в-ва и энергии возбуждающих α-частиц. Для получения одной и той же яркости свечения требуется на 50% больше Ra, чем RaTh, эмитирующего α-частицы соответственно большей энергии. Люминофор того же состава, но изготовленный прокалкой без доступа O_2, обнаруживает специфич. максимум возбуждения длиннопробежными α-частицами RaTh: при энергетически равных дозах α-частиц яркость образца с RaTh на 50% больше, чем образца с Ra. Кривые термовысвечивания обоих образцов также заметно отличаются одна от другой. Люминофоры постоянного действия только тогда имеют оптимальный световой выход, когда излучение радиоактивного в-ва соответствует специфич. максимуму возбуждения. А. Хейнман

56540. Характеристики старения электролюминофоров. Робертс (Aging characteristics of electroluminescent phosphors. Roberts S.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 2, 262—265 (англ.)

Установлено, что яркость *B* электролюминофора ZnS(80%) · ZnSe(20%)-Cu убывает со временем свечения *t* по эмпирич. ф-ле $B = B_0/(1 + t/t_c)$, где B_0 — начальная яркость, а t_c — время, за которое *B* падает до значения *B*/2. На частоте 60 *гц* t_c колеблется от сотен до тысячи часов, а при 5000 *гц* $t_c < 100$ час. Результаты интерпретируются на основе теории Пайпера — Вильямса. Падение *B* приписано уменьшению конц-ии доноров, вызванное их миграцией в электрич. поле и необратимой рекомбинацией с активаторами, расположенными в ближайших соседних узлах решетки. А. Хейнман

56541. **Старение электролюминофоров.** **Торнтон** (Electroluminescence deterioration. Thornton W. A.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 3, 313—316 (англ.)

Обнаружено, что в процессе падения яркости свечения электролюминофоров при комнатной т-ре яркость фотолюминесценции остается постоянной, фото- и темновая проводимости уменьшаются пропорционально падению свечения, а форма волн яркости непрерывно изменяется с течением времени. При 80° К падение яркости электролюминесценции происходит значительно медленнее. Автор объясняет полученные результаты, исходя из предположения о миграции центров захвата в электрич. поле, возбуждающем электролюминесценцию.

А. Хейнман

56542. **Обесцвечивание центров окраски в кристаллах KCl, содержащих *U*-центры. Уэта, Хираи** (The bleaching of color centers in KCl crystals containing U-centers. Ueta Masayasu, Hirai Masamitsu), Phys. and Chem. Solids, 1957, **2**, № 1, 83—84 (англ.)

Установлено, что *F*-центры, полученные из *U*-центров, могут быть полностью превращены в *U*-центры при освещении в *F*-полосе при 20°. Исследованы детали этого процесса. *U*-центры в конц-ии $\sim 5 \cdot 10^{-17}$ *см*$^{-3}$ получали нагреванием в H_2 аддитивно окрашенных кристаллов KCl. При освещении УФ-лучами *U*-центры частично превращались в *F*-центры без образования *M*- и *R*-полос. При облучении в максимуме *F*-полосы при 20° она разрушается, при этом сначала образуется *M*-полоса, которая далее ослабляется и образуется *R*-полоса. При длительном облучении разрушаются *F*-, *M*- и *R*-полосы. В кристалле с *F*- и *M*-полосами обе полосы параллельно разрушаются в темноте при 20°. *F*-полоса неустойчива только в присутствии *M*-полосы. *F*- и *M*-полосы устойчивы в темноте при —18°. УФ-лучи, поглощаемые *U*-центрами, легко разрушают *M*-полосу при —18°, что приписано действию локальных тепловых вспышек, возникающих при возвращении возбужденных *U*-центров в основное состояние или рекомбинации двух ионизованных *U*-центров (атомов H) в молекулу H_2. На основе моделей *U*- и *M*-центров предложен механизм обесцвечивания *F*- и *M*-полос при 20°: $H_2 + M \rightarrow H_2^- + V_- + V_-V_+ \rightarrow U + H + V_-V_+$; $H + F \rightarrow U$. Здесь V_- — анионная, а V_+ — катионная вакансия.

А. Хейнман

56543. **Центры окраски галогенидов щелочных металлов. Сен-Жам** (Les centres colorés dans les halogénures alcalins. Saint-James Daniel), J. phys. et radium, 1957, 18, № 4, 260—279 (франц.)

Обзор. Библ. 61 назв.

56544. **Опыты по нагреванию амазонита. Офтедаль** (Heating experiments on amazonite. Oftedal Ivar), Mineral. Mag., 1957, **31**, № 236, 417—419 (англ.)

Измерена скорость термич. обесцвечивания норвежского амазонита (I) при 270—500°. При ~500° I обесцвечивается почти мгновенно. При т-рах $\leqslant$ 270° обесцвечивания не наблюдается. В интервале ~ 450—300° зависимость логарифма скорости обесцвечивания от $1/T$ линейна. Энергия активации обесцвечивания равна ~30 *ккал/моль*. Содержание примесей (Rb, Pb, Tl) при обесцвечивании не изменяется. По мнению автора, появление центров окраски в I может быть связано с частичным замещением ионов O^{2-} ионами F^- в кристаллах в естественных условиях.

А. Хейнман

56545. **Окрашивание монокристаллов $BaTiO_3$. Косман М. С., Бурсиан Э. В.**, Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 3, 483—485

В результате прокаливания при 1000° на воздухе или в O_2 монокристаллы $BaTiO_3$ приобретают коричнево-красную окраску, которая по аналогии с окраской щелочногалоидных кристаллов названа аддитивной. Прокаливание в H_2 почти полностью обесцвечивает кристалл. Электролиз кристалла при 300° и напряжении 500 *в* вызывает распространение от анода в кристалл красно-коричневой окраски с резким фронтом. Обращение полюсов вызывает обратное перемещение окрашенной зоны и частичный выход ее из кристалла. Сделан вывод, что окраска кислородом и электролизом обусловлена одними и теми же центрами окраски. Реже встречаются образцы, в которых от катода в кристалл движется синее окрашивание, задерживающее перемещение красно-коричневой окраски.

А. Хейнман

56546. **Экситонные спектры поглощения и излучения γ-AgJ при очень низких температурах. Перни, Никитин** (Spectres de l'exciton, en absorption et en émission, dans γ-AgJ aux très basses températures. Perny Guy, Nikitine Serge), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 7, 878—881 (франц.)

При 4° К в спектре поглощения тонких (~0,1 μ) слоев γ-AgJ (гексагон.), полученных сублимацией Ag в атмосфере J_2 при комнатной т-ре, имеется, кроме других полос, серия сходящихся тонких линий 4187, 4172, 4162, 4154 и 4151 А. Четыре из этих линий укладываются в сериальную ф-лу водородоподобного атома (с точностью ±10 *см*$^{-1}$): $\nu_k = 24\,090 - 1790/k^2$, где $k = 3, 4, 5, \ldots, \infty$. Значение $k = 3$ приписано линии 4187 А, а $k = \infty$ — линии 4151 А. Линия 4154 определена плохо, так как представляет собой скопление линий с высокими квантовыми числами. Линия $k = 1$ попадает в одну из полос поглощения и не видна. Эта серия приписана экситону. При 77° К она сливается в полосу при 4153 А. Спектр люминесценции γ-AgJ при 20 и 4° К состоит из шести линий (полос), сходящихся в сторону коротких волн: 4500 ± 20, 4335 ± 5, 4285 ± 2, 4250 ± 2, 4236 ± 1 и 4219 ± 1 А. Все полосы, кроме 2-й, описываются ф-лой $\nu_k = 23\,702 - 1480/k^2$, где $k = 1, 2, 3, 4, \ldots, \infty$. При 77° К число полос уменьшается, а их интенсивность слабеет. Интенсивность полос падает с уменьшением длины волны. Эта серия приписана переходам с уровней поляризующего экситона. Смещение границы серии излучения относительно границы серии поглощения (~388 *см*$^{-1}$) характеризует степень поляризации.

А. Хейнман

56547. **Экситонные полосы поглощения кристаллов галогенидов щелочных металлов. Мартинсон** (Über die Excitonenbanden der Alkalihalogenidkristalle. Martinssen Werner), Phys. and Chem. Solids, 1957, **2**, № 4, 257—267 (нем.; рез. англ.)

Исследован спектр поглощения напыленных слоев NaJ, KJ, RbJ и CsJ в области экситонных полос (180—230 *m*μ) при т-рах от 20° К до 300° С. При 20° К все спектры содержат узкую (~0,08 *эв*) длинноволновую полосу между 210 и 225 *m*μ (полоса I_a) и более широкую коротковолновую полосу I_b между 180 и 195 *m*μ. У RbJ полоса I_b расщеплена на 2 компонента. Между полосами I_a и I_b имеется слабая ступенька поглощения. У CsJ, обладающего структурой CsCl, к полосе I_a примыкает более коротковолновая резкая дублетная полоса II_a с весьма узкими компонентами. В результате введения в CsJ около 45 мол.% KJ образуются смешанные кристаллы со структурой NaCl и дублет II_a исчезает. Замораживание дефектов при низких т-рах (9° К) и повышение т-ры (до 480° К) оказывают одинаковое влияние на спектр поглощения: экситонные полосы понижаются, расширяются и смещаются в сторону длинных волн. Длинноволновой спад поглощения полосы I_a является краем собственного поглощения кристалла. При т-рах 20—1000° К коэф. поглощения K в области этого края (10^{-2}—10^5 *мм*$^{-1}$) экспоненциально возрастает с частотой света. С увеличением т-ры в указанном интервале край поглощения становится более пологим и смещается в сторону длинных волн по ф-ле $K(\nu_1 T) = K_0 \exp(-\sigma h/\nu_{(\text{макс})} - \nu/kT)$,

где K_0 и σ — постоянные, характерные для данного в-ва. При $T = 0$, согласно этой ф-ле, полоса поглощения вырождается в линию. Дано объяснение расширению полос поглощения с т-рой. А. Хейнман

56548. Проводимость α-Mn. Уайт, Вудс (Conductivity of α-manganese. White G. K., Woods S. B.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 3, 346—348 (англ.)

В интервале 2—500° К измерены электро- и теплопроводность отожженных и неотожженных образцов α-Mn высокой частоты. Обнаружены аномалии, отсутствующие у других переходных металлов. А. Хейнман

56549. Влияние примесей брома на электропроводность селена. Башшалиев А. А., Абдуллаев Г. Б., АзәрбССР элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 2, 3—13 (рез. азерб.)

С увеличением конц-ии Br (0,016—0,13%) в образцах гексагон. Se проводимость σ возрастает, оставаясь дырочной. Зависимость примесной σ от т-ры в интервале 20—100° описывается ф-лой $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT)$, где $E = 0{,}36$ *эв* для чистого Se и 0,130 *эв* для Se с 0,13% Br. Коэф. термо-э. д. с. α возрастает с конц-ией Br. Из данных по σ и α найдено, что с ростом конц-ии Br уменьшается конц-ия n и увеличивается эффективная подвижность μ носителей тока. До 40° μ растет с т-рой скорее, чем n, и поэтому увеличение σ с т-рой обусловлено в основном ростом μ. Выше 40° рост σ с т-рой обусловлен ростом n. А. Хейнман

56550. Воздействие ионов группы железа на диэлектрические свойства $BaTiO_3$. Сакудо (Effect of iron group ions on the dielectric properties of $BaTiO_3$ ceramics. Sakudo Tunetaro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 9, 1050 (англ.)

56551. Фотопроводимость поликристаллического сернистого кадмия при облучении рентгеновскими лучами. Бразджюнас П. П., Ширвайтис А. И., Liet. TSR Mokslų akad. darbai, Тр. АН ЛитССР, 1957, Б, № 4, 57—66 (рез. лит.)

Представлены результаты исследования фотопроводимости поликристаллич. CdS при облучении рентгеновскими лучами. Образцы изготовлены из CdS, полученного при синтезе х. ч. Cd и S, и термически обработаны в атмосфере воздуха, N_2, O_2, в вакууме, в парах S и Cd. Установлены оптимальные условия фотопроводимости фотосопротивлений в рентгеновской и видимой спектральной областях. Исследованы вольтамперные, люксамперные, дозиметрич. характеристики, инерционность. Результаты исследований показали, что фоточувствительность поликристаллич. CrS примерно на 1 порядок больше, чем монокристаллич., при такой же инерционности, что представляет возможность использования фотосопротивлений из поликристаллич. CdS в качестве индикаторов в рентгеновской спектральной области. Резюме авторов

56552. Получение сурьмянистого индия высокой степени чистоты методом зонной плавки. Виноградова К. И., Галаванов В. В., Наследов Д. Н., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 9, 1976—1984

Излагаются результаты работы по очистке InSb методом зонной плавки. Для контроля степени чистоты различных слитков производилось измерение распределения по длине слитка уд. электропроводности конц-ии примесей и подвижности носителей тока. Получена наименьшая конц-ия примесей $2{,}5 \cdot 10^{13}$ *см*$^{-3}$. Наибольшая подвижность носителей тока составляла 400 000 *см*^{2}/*в сек* при 77° К и $\sim$ 100 000 *см*^{2}/*в сек* при комнатной т-ре. Резюме авторов

56553. Действие радиоактивных лучей на неорганические и органические полупроводники. Сугаи Синтаро, Фуруити Дзию, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 1, 54, 55 (японск.)

Обзор. Библ. 24 назв.

56554. Превращение p-Si в n-Si в результате облучения α-частицами. Трей, Оберхаузер (Über eine Umwandlung von p-Si in n-Si durch α-Strahlen. Trey F., Oberhauser F.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 8, 256—257 (нем.)

В результате облучения монокристалла p-Si ($1 \times 1 \times 30$ *мм*) интегральной дозой 10^{13} α-частиц от препарата Po часть атомов Si превратилась в атомы P, и облученная сторона кристалла стала n-проводящей. На противоположной необлученной стороне кристалла дырочная проводимость сильно уменьшилась, что, учитывая малый эффективный пробег α-частиц ($\sim 7\ \mu$), приписано диффузии атомов P и электронов. Расчет показывает, что указанная доза α-частиц вызвала образование 10^7 атомов P на 1 *см*^{2} или $2 \cdot 10^{8}$ атомов на 1 *см*^{3}. А. Хейнман

56555. Электросопротивление и постоянная Холла кристаллов PbTe. Сёгэндзи, Утияма (On electrical resistivity and Hall coefficient of PbTe crystals. Shogenji Kisaburo, Uchiyama Susumu), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 3, 252—258 (англ.)

Монокристаллы типа PbTe выращивали методом Лосона из расплава, содержащего стехиометрич. кол-ва Pb (очищенного зонной плавкой) и Te (перегнанного в вакууме). Сопротивление ϱ и постоянная Холла R исходных образцов и образцов, прогретых на воздухе при 400—440° К измерены в интервале от 450° К до т-ры жидкого воздуха. Прогрев увеличивает ϱ и R. Собственная ширина запрещенной зоны, определенная из данных по R, равна 0,3 *эв*, а отношение подвижности μ_e/μ_p равно $\sim 2{,}5$ при 300—400° К. Энергия активации акцепторов весьма мала. Подвижность дырок приблизительно пропорциональна $T^{-5/2}$. А. Х.

56556. Термо-э. д. с. кристаллов с ионной проводимостью. Говард, Лидиард (Thermoelectric power of ionic conduction crystals. Howard R. E., Lidiard A. B.), Philos. Mag., 1957, 2, № 24, 1462—1467 (англ.); Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 113—121. Discuss., 155—170

56557. Диэлектрические потери в монокристаллах TiO_2. Ван-Кеймёлен (Dielectric losses in TiO_2 single crystals. Van Keymeulen J.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 3, 56 (англ.)

56558. О термомагнитном поведении систем CoO—MgO и CoO—NiO. Перакис, Серр (Sur le comportement thermomagnétique des systèmes CoO—MgO et CoO—NiO. Perakis N., Serres A., m-lle), J. phys. et radium, 1957, 18, № 1, 47—50 (франц.)

Исследована температурная зависимость магнитных свойств твердых р-ров $3CoO \cdot 2MgO$, $2CoO \cdot MgO$ и $2CoO \cdot NiO$ в интервале от т-ры жидкого азота до 981° К. Приведены графики и таблицы. Установлено, что CoO, растворенная в MgO или в NiO, при всех конц-иях и т-рах обладает неизменной постоянной Кюри, равной 3,26. Я. Дорфман

56559. О парамагнитной анизотропии монокристаллов хромовых квасцов. Сян Жэнь-шэн (Hsiang Jen-sheng), Ули сюэбао, Acta phys. sinica, 1957, 13, № 3, 177—180 (кит.; рез. англ.)

Расчет, основанный на теории Вейсса, показывает, что в монокристаллах хромовых квасцов имеется парамагнитная анизотропия. Приведены для нескольких значений напряженности магнитного поля при комнатной т-ре разницы (в %) значений восприимчивости вдоль направлений [100] и [110]. Отмечено, что обычное представление о главных восприимчивостях, ориентированных по трем взаимно-перпендикулярным магнитным осям, неприменимо к описанию парамагнитной анизотропии куб. кристаллов хромовых квасцов. Из резюме автора

56560. Влияние добавок титана и алюминия на магнитные свойства окиси железа. Хей (The effect of

added titanium and aluminium on the magnetic behaviour of α ferric oxide. Haigh G.), Philos. Mag., 1957, 2, № 16, 505—520 (англ.)

Исследовалось магнитное поведение гематита α-Fe_2O_3 при —15° (т-ра антиферромагнитного перехода) при добавлении малых кол-в Ti и Al в качестве примесей. Переход наблюдался лишь при больших содержаниях примеси (~ 10%). Сравнение магнитных свойств и поведения природных гематитов с синтетическими показывает, что у первых это поведение является структурно-чувствительным свойством. Отсюда делается вывод, что отсутствие антиферромагнитного перехода у природных гематитовых песчаников объясняется, вероятно, некоторыми особенностями кристаллич. структуры. Резюме автора

56561. **Анизотропия γ-излучения ядер Co^{60}, поляризованных путем насыщения парамагнитного резонанса.** Эйбрахам, Кедзи, Джефрис (γ Ray anisotropy of Co^{60} nuclei polarized by paramagnetic resonance saturation. Abraham M., Kedzie R. W., Jeffries C. D.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 165—166 (англ.)

Наблюдалась анизотропия γ-излучения ядер Co^{60} (спин ядра 5) в монокристаллах $La_2Mg_3(NO_3)_{12}\cdot 24D_2O$ (отношение конц-ий $Mg : Co^{59} : Co^{60} = 10^4 : 50 : 1$). Параллельные между собой постоянное и переменное поля (9300 *Мгц*) были ориентированы перпендикулярно к оси *z* кристалла. Опыты проводились при 1,6° К. При медленном прохождении магнитным полем возникают $2I = 10$ запрещенных переходов; в соответствии с этим наблюдались 10 пиков анизотропии γ-излучения. Наиболее интенсивный пик соответствует анизотропии в ~ 1%, что составляет половину ожидаемой при условии полного насыщения переходов анизотропии. Считается, что в уменьшении поляризации (анизотропии) важную роль могут играть процессы ядерной спин-решеточной релаксации. Слабая анизотропия излучения наблюдалась и тогда, когда постоянное и переменное поля были ориентированы перпендикулярно друг к другу. К. Валиев

56562. **Применение парамагнитного резонанса (ядерной индукции) для исследования структуры сегнетовой соли и эпоксидных смол.** Лёше А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 8, 1064—1071

Методом протонного резонанса исследовано положение протонов в кристаллах сегнетовой соли (I). Элементарная ячейка I содержит 16 молекул воды; протоны каждой молекулы воды дают в спектре дублетную линию. По наблюдавшимся дублетным расщеплениям определены углы, образуемые связями Н—Н относительно осей кристалла. В порошке I при т-ре выше точки Кюри (24°) 2-й момент линии внезапно уменьшается, что обусловлено, по-видимому, возбуждением колебаний протонов. Изучен процесс полимеризации эпоксидных смол. Здесь имеются 2 группы протонов: 2 протона бензольной и 3 протона метильной групп — с вычисленными 2-ми моментами 1,6 и 10 $э^2$ соответственно. В жидкой смоле линии очень узкие за счет сужения движением; при полимеризации движение молекул, с одной стороны, и движение протонов в молекулах — с другой, затрудняется, что ведет к уширению линий. Спустя 1 час после взятия жидкой пробы 2-й момент линии увеличивается до 1,3 $э^2$: движение длинных цепочек бензольных колец прекращается из-за полимеризации. Еще через 20 час. возникает новое уширение до 10 $э^2$: затормаживается движение метильных групп. К. Валиев

56563. **Применение метода парамагнитного резонанса для исследования состояния активатора в фосфорах.** Маненков А. А., Прохоров А. М., Трапезникова З. А., Фок М. В., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 4, 470—474

Исследован парамагнитный резонанс в порошкообразных фосфорах SrS-Eu, SrS-Gd, SrS-Tb и в искусств. монокристалле CaF_2, активированном европием. По полученным спектрам определялось валентное состояние активатора. В соединениях SrS-Eu и CaF_2-Eu получен спектр, обусловленный Eu^{2+}. Этот ион находится в состоянии $^8S_{7/2}$, поэтому возможно наблюдение семи электронных переходов, линии поглощения которых расщеплены на 12 компонент сверхтонкой структуры, что и было наблюдено в монокристалле CaF_2-Eu. В SrS-Eu получены линии поглощения, соответствующие электронному переходу $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$. Других переходов не было обнаружено, поскольку исследования проводились в порошке, что привело к анизотропному уширению линий поглощения, соответствующих этим переходам. Из сравнения сверхтонких расщеплений в спектре SrS-Eu и CaF_2-Eu определены абс. величина и знак отношения ядерных магнитных моментов двух изотопов Eu : $\mu_{151}/\mu_{153} = +2{,}24 + 0{,}03$. В порошкообразном фосфоре SrS-Gd наблюдена линия поглощения, соответствующая электронному переходу $M = 1/ \leftrightarrow$ $\leftrightarrow -1/2$ иона Gd^{3+}, основное состояние которого также $^8S_{7/2}$. Другие переходы не наблюдаются по той же причине, что и в случае SrS-Eu. Оценена величина магнитных моментов ядер нечетных изотопов гадолиния $|\mu(Gd^{155})| \approx |\mu(Gd^{157})| \approx 0{,}2$ μ (яд.). Произведена попытка обнаружить изменение валентного состояния активатора при возбуждении фосфоров SrS-Eu, Sm и SrS-Tb, Sm. В пределах точности опыта (~**5%** для SrS-Eu, Sm и **1%** для SrS-Tb, Sm ионизация активатора при возбуждении фосфоров не подтвердилась, хотя оптич. исследования указывают на ионизацию ~ 10% ионов Eu^{2+} при возбуждении фосфора. Обсуждаются возможные причины расхождения этих оптич. данных с данными по парамагнитному резонансу. Измерения производились при комнатной т-ре на частоте 9340 *Мгц*. Б. Кочелаев

56564. **Ядерная спиновая релаксация в водороде. III. Твердое состояние вблизи точки плавления.** Блом (Nuclear spin relaxation in hydrogen. III. The solid near the melting point. Bloom Myer), Physica, 1957, **23**, № 8, 767—780 (англ.)

При помощи импульсной техники измерено поперечное T_2 и продольное T_1 времена релаксации для магнитного резонанса протонов (30 *Мгц*) в твердых H_2 и HD вблизи точки плавления, где имеет место заметная самодиффузия. Наблюдалась линейная зависимость величины $\ln T_2$ от величины, обратной абс. т-ре, в большом интервале т-р. Выражение для коэф. самодиффузии может быть записано в виде $D_0 \exp(-E_a/RT)$. Значение E_a для H_2 и HD равно соответственно 380 ± 20 и 600 ± 40 *кал/моль*. Приближенное значение D_0 составляет 10^{-3} и 0,1 *см²/сек* для H_2 и HD соответственно. T_1 для H_2 найдено равным 0,22 и практически не зависящим от т-ры, в согласии с теорией. T_1 для HD обусловлено небольшой примесью H_2. Колич. расчет влияния примеси H_2 показывает, что энергия активации диффузии H_2 в HD примерно такая же, как в H_2, и что $D_0 \approx 10^{-4}$ *см²/сек*. Сообщение II, см. РЖХим, 1958, 35158. Резюме автора

56565. **Метод определения механизма ядерной релаксации в кристаллах.** Андрю, Суонсон (A method for determining the nuclear relaxation mechanism in crystals. Andrew E. R., Swanson K. M.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 4, 436—440 (англ.)

Показано, что путем изучения насыщения одной из линий магнитного резонанса на ядрах со спином >3/2 в кристаллах можно выяснить, происходит ли релаксация через магнитные или квадрупольные взаимодействия ядер. Когда релаксация происходит через магнитные взаимодействия, релаксационные переходы

могут совершаться только на соседние уровни $m \to$ $\to m-1$. При квадрупольной релаксации существуют также переходы $m \to m-2$. Эта разница может проявиться двояко: 1) насыщение одной из линий не влияет на интенсивность другой, если релаксация происходит через магнитные взаимодействия, что не имеет места, если релаксация квадрупольная; 2) насыщение каждой из линий $3/2 \to 1/2$, $1/2 \to -1/2$, $-1/2 \to -3/2$ должно происходить различно, если релаксация квадрупольная, и одинаково, если релаксация магнитная. Опыты проведены при комнатной т-ре на кристаллах $NaNO_3$; каждая из линий резонанса на ядрах Na^{23} насыщается различно, что показывает квадрупольный характер ядерной релаксации. Обнаружено, что время релаксации обладает некоторой анизотропией. К. Валиев

56566. Теория инфракрасного резонанса в ферритах. Шлёман (Theory of infra-red resonances in ferrimagnetics. Schlömann Ernst), Phys. and Chem. Solids, 1957, 2, № 3, 214—220 (англ.)

См. РЖФиз, 1958, 13409.

56567. К вопросу о внедрении марганца в α-олово. Фишер, Мюллер (Zur Frage des Einbaus von Mangan in α-Zinn. Fischer T., Müller K. A.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 4, 223—224 (нем.)

Исследована восприимчивость серого и белого Sn, легированного Mn в конц-ии 10^{19}—$10^{21}/см^3$. Возникающий при этом парамагнетизм не зависел от модификации Sn и подчинялся как при высокой, так и при низкой т-ре закону Кюри — Вейсса. Эффективный момент зависел от термич. обработки образцов $> 300°$ К. Автор делает вывод, что в изученных препаратах Mn образует с Sn соединения в форме мелких кристаллитов. Измеренные электропроводность и холл-эффект α-Sn показывают, что Mn не участвует в проводимости. О. Гайсинская

56568. Зависимость восприимчивости кобальта в сильном магнитном поле от температуры. Пал, Тарноци (A kobalt differenciális szuszceptibilitásának hőmérséklettől való függése erős mágneses terekben. Pál Lénárd, Tarnóczi Tivadar), Magyar fiz. folyóirat, 1957, 5, № 1, 29—39 (венг.)

При изучении зависимости восприимчивости Co в сильном магнитном поле от т-ры получены кривые с характерным двойным максимумом. Определены т-ры, соответствующие минимумам этих кривых; данные для монокристаллов совпадают с эксперим. результатами для поликристаллов. Изучено также влияние на восприимчивость фазового превращения $\alpha \rightleftarrows \beta$. С. Р.

56569. О состоянии атомов в ферромагнитных сплавах на основе железа, кобальта и никеля. Дехтяр И. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 10, 1452—1458; Физ. металлов и металловедение, 1957, 5, № 1, 17—22

Автор определяет состояние атомов компонентов в сплаве при помощи коэф. заполнения *d*-вакансий $q_i = (d_{oi} - m_i)/d_{oi}$, где d_{oi} — числа *d*-вакансий у изолированных атомов, известные из спектроскопич. данных, m_i определяются нейтронографически (РЖХим, 1956, 31831). Вычислена зависимость коэф. заполнения *d*-вакансий от состава для серий сплавов Fe-Ni и Fe-Cr. Показано, что в сплавах Fe-Cr при увеличении конц-ии Cr происходит заполнение *d*-вакансий атомов обоих сортов. В сплавах же Fe-Ni при увеличении конц-ии Fe до 50 ат.% коэф. заполнения для атомов Ni почти не изменяются, тогда как для атомов Fe они растут. Рассматривается также другой метод изучения состояния атомов различных компонентов в сплавах по коротковолновому смещению *K*-краев компонентов сплава в рентгеновских спектрах поглощения. Оказывается, что смещение края тем больше, чем больше степень заполнения *d*-вакансий атомов компонентов. Автор выводит выражения для атомных магнитных моментов компонентов бинарного сплава, зависящие от величин смещения *K*-краев компонентов сплава. Результаты вычислений атомных моментов по этим ф-лам для упорядоченного сплава Ni_3Mn сопоставляются с результатами нейтронографич. измерений и при этом обнаруживается хорошее совпадение данных обоих методов. Автор указывает на связь своих теоретич. расчетов величин атомных магнитных моментов бинарных сплавов с расчетами Вонсовского, сделанными на основе *s-d*-обменной модели (РЖХим, 1955, 9139). А. Пахомов

56570. Нейтронографическое исследование магнитных структур смешанных окислов типа перовскита La(Mn, Cr)O₃. Бентс (Neutron diffraction study of the magnetic structures for the perovskite-type mixed oxides $La(Mn, Cr)O_3$. Bents U. H.), Phys. Rev., 1957, 106, № 2, 225—230 (англ.)

Нейтронографическое исследование проводилось на серии образцов типа перовскита составов $La[(1-x)Mn, xCr]O_3$. Антиферромагнитная структура чистого $LaMnO_3$ существует при очень небольших конц-иях иона Cr^{3+}. Антиферромагнитная структура $LaCrO_3$ существует в большой области составов. Образцы промежуточной области обладают ферро- и антиферромагнитными свойствами. Ферромагнитный момент достигает максимума при 20% Cr^{3+}. В противоположность смешанным окислам $[(1-x)La, xCa]MnO_3$, которые для определенных составов были абсолютно ферромагнитными, максим. магнитный момент в этом ряду значительно меньше, чем момент, в случае если все спины участвуют в его образовании. Нейтронограммы этих образцов показывают наличие линии при $2\Theta = 12°$, интенсивность которой зависит от т-ры. По этой линии, которая существует в большой области составов, проводилось изучение магнитных свойств. Такая же зависимость наблюдается для отражения (200) на некоторых нейтронограммах. Ферромагнитный момент объясняется тем, что больше спинов ориентировано в одном направлении, чем в противоположном (ферримагнетизм); число их меняется с составом. Н. Раннев

56571. Выращивание однородных кристаллов сегнетовой соли из сильно пересыщенных растворов. Алявдин Н. В., Шефталь Н. Н., Фролова З. И., Кристаллография, 1957, 2, № 1, 193—195

Исследовалась возможность скоростного получения кристаллов сегнетовой соли (I) из сильно пересыщ. р-ров большой конц-ии. Изучены причины разложения и условия метастабильного состояния р-ров I. Обнаружено, что причиной разложения I является не только повышение т-ры ($> 41°$), но и присутствие в р-ре необнаруживаемых зародышей отдельных тартратов Na и K. При достаточно длительном нагревании при т-ре $> 100°$ зародыши уничтожаются и в интервале 41—56° на затравках получаются кристаллы I. Таким образом, установлена возможность получения однородных кристаллов I на затравках в условиях ее термодинамич. неустойчивости при кристаллизации, причем опасность появления тартратов исключается кипячением р-ра в кристаллизаторе. При этом за счет увеличения пересыщения и повышения т-ры кристаллизации за пределы термодинамич. устойчивости кристаллизующейся соли скорость выращивания однородных кристаллов I можно увеличить в несколько раз. Р. Ф.

56572. Процессы получения монокристаллов германия. Ниими, Баба, Огава, Фурусё, Тадати (Processes of preparation of germanium single crystals. Niimi Tatsuya, Baba Hideo, Ogawa Nikichi, Fuzusho Katsuhisa, Tadachi Chiyohito), Repts Electr. Commun. Lab., Nippon

Telegr. and Teleph. Public Corp., 1957, 5, № 5, 5—9 (англ.)

Описана лабор. методика получения монокристаллов Ge восстановлением GeO_2 в атмосфере H_2. Очистка Ge производится методом зонной плавки. Монокристаллы Ge получают вытягиванием из расплава.

Я. Долгенко

56573. **О гляцогенных свойствах йодистого серебра.** **М о н м о р и, Ж а ф р е** (Sur les propriétés glacogènes dé l'iodure d'argent. Montmory Robert, Jaffray Jean), C. r. Acad. sci., 1958, **246,** № 9, 1391—1394 (франц.)

Приводятся результаты опытов по определению порога гляцогенного действия диспергированного AgJ. В ходе опытов изменялись условия: хим. состав атмосферы, в которой создавалось облако, хим. состав тигля, служащего для получения аэрозоля AgJ, т-ра нагревания тигля, способ введения аэрозоля в облако и др. Найдено, что порог действия аэрозоля AgJ в различных условиях различен и меняется в пределах от -4 до $-12°$; предполагается, что в этих случаях основную роль играет изменение структуры поверхности частиц, составляющих аэрозоль. Н. Глики

56574. **Относительно агрегации кристаллов льда в снежные хлопья. Х о с л е р, Д ж е н с е н, Г о л д ш л а к** (On the aggregation of ice crystals to form snow. Hosler Charles L., Jensen D. C., Goldshlak Leon), J. Meteorol., 1957, **14,** № 5, 415—420 (англ.)

Экспериментально на примере взаимодействия двух ледяных шаров (диам. ~ 1 *мм*) исследована роль т-ры t и давления водяного пара p для агрегации (А) кристаллов льда в снежные хлопья. Установлено, что интенсивность процесса агрегации увеличивается с t и p. В условиях пересыщения А имеет место при всех т-рах; в условиях недосыщения А наблюдается только при $t > -4°$; при p, соответствующем давлению насыщ. пара над льдом, А осуществляется при t 25° и сильно возрастает с приближением к 0°. Полученные результаты объясняются на основе представлений о существовании жидкой пленки на поверхности льда при 0°; предполагается, что толщина пленки является функцией t и p. Н. Глики

56575. **Влияние ультразвука на растворение и рост монокристаллов. К а в а л ю н а й т е В. Е.** В сб.: Применение ультраакуст. к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 167—170

Экспериментально исследовано действие ультразвука (УЗ) малой интенсивности на частоте 1,4 *Мгц* на растворение и рост кристаллов алюмокалиевых квасцов. Установлено, что ВЧ-ультразвуковое поле малой интенсивности ускоряет растворение и рост монокристаллов и изменяет их форму. Наибольшее влияние УЗ оказывает на те грани октаэдрич. кристалла, которые расположены под углом к фронту ультразвуковой волны. Увеличение прироста массы кристалла под влиянием УЗ составляет 30—40%. Б. Кудрявцев

56576. **Влияния ультразвука на растворение и развитие фигур травления. К а м е н е в а Н. П.** В сб.: Применение ультраакуст. к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 155—165

Исследован процесс растворения кристаллов алюмокалиевых квасцов в спокойном состоянии и при воздействии ультразвука (УЗ) частотой 2 *Мгц* и интенсивностью 0,017—0,25 *вт/см*^{2}. УЗ ускоряет процесс растворения и влияет на развитие фигур травления в результате: 1) интенсивного перемешивания р-рителя, 2) создания у поверхности растворяющегося кристалла гидродинамич. условий, отличных от условий свободной диффузии, 3) возникновения местных перепадов т-р и давлений, 4) образования микротрещин на поверхности кристалла, 5) своеобразного распределения энергии в ультразвуковом поле. С повышением интенсивности УЗ возрастает вызываемое им увеличение скорости растворения и изменяется вид фигур травления. Влияние УЗ уменьшается при повышении конц-ии р-ра, в котором ведут озвучивание кристалла. Б. Кудрявцев

56577. **Действие колебаний звуковой и ультразвуковой частоты на процесс кристаллизации металлов. П о л о ц к и й И. Г., Б е н и е в а Т. Я.,** Сб. научн. работ Ин-та металлофиз. АН УССР, 1957, № 8, 163—169

Исследовалось влияние колебаний звуковой (200 *гц*) и ультразвуковой (500 *кгц*) частоты на процесс кристаллизации х. ч. Cd, Al, цинкового антифрикционного сплава, а также салола. Амплитуда низкочастотных колебаний равнялась 1,2 *мм*. Слитки весили 100 *г*. Во всех случаях облученные образцы имели более мелкую и равноосную структуру, чем необлученные, причем ВЧ-колебания дают больший эффект измельчения зерна, чем низкочастотные. Гидродинамич. перемешивание, имеющее место при воздействии колебаний низкой частоты, выравнивает т-ру расплавленного металла, что создает благоприятные условия для объемной кристаллизации и приводит к измельчению зерна. Эффект действия ультразвуковых колебаний на процесс кристаллизации определяется влиянием на образование центров кристаллизации в расплаве, диспергированием растущих кристаллов, примесей и переносом твердых частичек в объем расплава, а также появлением дополнительных центров кристаллизации у стенок изложницы за счет поперечных колебаний ее стенок. Кроме того, при облучении ультразвуком сплавов с дендритной структурой существенным является действие сил трения между расплавом и выпавшими игольчатыми кристаллами, которые вызывают их разламывание. М. Усиков

56578. **О зависимости коэффициента равновесной кристаллизации от размера кристаллов. К и р г и н ц е в А. Н.,** Ж. неорган. химии, 1958, **3,** № 2, 533—538

Принято считать, что при соосаждении из водн. р-ра компонентов, из которых один является микрокомпонентом, в случае если имеет место сокристаллизация, а не адсорбция, поглощение последнего не зависит от степени дисперсности кристаллов в осадке. С целью проверки этого положения проведено термодинамич. исследование характера зависимости коэф. равновесной кристаллизации D, характеризующего процесс сокристаллизации, от величины кристалла. Рассмотрено для компонентов ионного характера равновесие одного кристалла с водн. фазой при условии его сферич. формы и независимости поверхностного натяжения от размера кристалла и от состава твердой фазы. Обнаружено, что если компоненты, образующие твердые р-ры, истинно изоморфны или изодиморфны, значение D мало зависит от размеров кристаллов. Оно отличается только для кристаллов субмикроскопич. размера. В случае же аномально-смешанных кристаллов и присутствия в р-ре избытка анионов или катионов D в большой степени зависит от размера кристаллов. Показано, таким образом, что методом перекристаллизации осадка не всегда можно отличить адсорбцию от сокристаллизации. Е. Славнова

56579. **Спиральные ямки травления на германии. Р о д с, Б а т с ф о р д, Д е й н - Т о м а с** (Spiral etch-pits in germanium. Rhodes R. G., Batsford K. O., Dane-Thomas D. J.), J. Electron. and Control, 1957, **3,** № 4, 403—408 (англ.)

Изучены срезы {111} и {100} кристаллов Ge, направлением которых было ⟨111⟩ или ⟨100⟩. Травлением в р-ре, полученном из 160 *см*^{3} HF, 200 *см*^{3} HNO_3, 80 *см*^{3}

CH_3COOH, 0,32 *г* J_2 и разбавленном дистил. водой в отношении 1 : 1,5, получены соответственно треугольные и квадратные спирально-ступенчатые ямки травления со сторонами, параллельными ⟨110⟩; размер ямок 5—50 μ, глубина ~2 μ. На плоскости, отклоненной от {111}, получаются асимметричные удлиненные фигуры. Число витков спирали достигает 10 и более, высота ступени ~ 2000 A; плотность ямок $10^5/см^2$. Обнаружено соответствие между плотностью спиральных ямок на поверхности образца и сопротивлением кристалла.
Н. Глики

56580. Фигуры травления на кристаллах хлористого натрия. Есенский (Etch figures on sodium chloride crystals. Jeszenszky B.), Nature, 1958, **181**, № 4608, 559—560 (англ.)

Исследованы фигуры травления, образующиеся на кристаллах NaCl, выколотых по спайности и протравленных смесью спирта с формальдегидом. Обнаружены фигуры травления в виде спиральных (правых и левых) слоев. Образцы, деформированные изгибом, травились ледяной CH_3COOH; в течение 0,1 сек. на плоскости (001) получены правильные пирамидальные ямки. Метод рекомендуется для изучения границ зерен.
Н. Глики

56581. Химическое травление монокристалла германия. Делла-Пергола, Сетте (Sulle modalità di azione di attacchi chimici per monocristalli di germanio. Della Pergola G., Sette D.), Nuovo cimento, 1956, **4**, Suppl. № 2, 1021—1033, 1033 (итал.)

56582. Относительно определения показателя преломления и толщины тонких непоглощающих слоев на металлах. Абелес (Sur la détermination de l'indice et de l'épaisseur des couches minces non absorbantes sur métaux. Abelès F.), J. chim. phys. et phys-chim. biol., 1956, **53**, № 7—8, 579—586. Discuss., 586, 605—606 (франц.)

Описаны теоретич. основы методов определения оптич. констант металлов и тонких слоев окислов, образующихся на них. Рекомендуется использовать металлич. слои, полученные осаждением в вакууме. Для определения показателя преломления *n* и толщины *d* слоя окисла предлагается новый фотометрич. метод, основанный на измерении угла Брюстера для поверхности раздела воздух — окисел. Обсуждается возможность определения *d* путем измерения оптич. плотности системы металл — окисел. Рассматривается интерференционный метод определения *d* по сдвигу фаз; приводятся выражения для определения d_1 и d_2 и n_1 и n_2 двух различных наложенных друг на друга слоев окислов.
Н. Глики

56583. Отражение и преломление света в двуосных кристаллах. Федоров Ф. И., Инж.-физ. ж., 1958, № 1, 41—52

Инвариантным методом найдены соотношения между амплитудами волн, отраженных и преломленных на поверхности двуосного прозрачного кристалла.
Резюме автора

56584. Об иризации андезин-лабрадоров. Пазюк Л. И., (Про іризацію андезин-лабрадорів. Пазюк Л. І.), Праці Одеськ. ун-ту, Тр. Одесск. ун-та, 1957, **147**, Сер. геол. та геогр. н., Сер. геол. и геогр. н., № 4, 149—158 (укр.; рез. русск.)

Приводятся результаты исследования 8 образцов иридирующих лабрадоров месторождений Украины, Канады, Норвегии и Финляндии. Предполагается, что иризационные окраски (ИО) являются цветами интерференции, сходными с теми, которые получаются в тонких пластинках. Поверхностями, отражающими световой луч, являются плоскости срастания полисинтетич. двойников — для альбитового и альбит-эстерельского законов (010). Отмечено, что эффект иризации не зависит от кол-ва включений. Исследована зависимость ИО от угла падения светового луча. Определенной ИО, т. е. окраске с определенной разностью хода, отвечает определенный и постоянный показатель преломления (*n*) (определенный хим. состав плагиоклаза). С увеличением *n* отдельных зон и участков разность хода ИО растет. Изменение цвета ИО в пределах одного кристалла обусловлено неоднородностью хим. состава его в разных участках. Зависимость разности хода *R* от *n* более сложная, чем по ф-ле $R = 2hn\cos r$, где *h* — толщина пластинки, *r* — угол преломления.
По резюме автора

56585. Срастание и взаимная ориентация кристаллов ZrO_2 и корунда. Кюрьен, Римский, Гасперен (Macles et orientation mutuelle de la zircone et du corindon. Curien H., Rimsky A., Gasperin M., M-me), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, **79**, № 10—12, 523—535 (франц.)

При медленном охлаждении от 1900° синтетически полученного минерала, в составе которого имеется Al_2O_3, ZrO_2 и SiO_2, иногда среди твердой массы образуются жеоды. Внутри жеод обнаружены кристаллич. пластинки, состоящие из сросшихся кристаллов корунда и кристаллов ZrO_2. Кристаллы ZrO_2, сросшиеся и бесформенные, ориентированы по отношению к корунду. Дается интерпретация сростков и взаимной ориентации.
В. Красинцева

56586. Необычная кольцевая структура напыленных в вакууме пленок селена, содержащего примесь таллия. Гортон (Unusual ring structure of vacuumevaporated, thallium-doped selenium. Gorton H. Clay), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 2, 279—280 (англ.)

Исследовалась структура Se в тонких пленках, полученных путем испарения из расплава (Se + $TlSe_3$) и осажденных на латунную пластинку. Кристаллизация от зародышевого центра распространялась радиально и соответственно трем температурным интервалам (75—90°; 90—100°; 100—107°) наблюдались 3 стадии роста. Сначала кристаллиты образовывали треугольные пирамиды, которые постепенно принимали форму конуса с диаметром основания 300 μ. Во второй стадии вокруг пирамидального центра образовались концентрич. кольца, отстоящие друг от друга на 100—150 μ; глубина впадины между кольцами 20 μ. Диаметр первого кольца составляет 350—400 μ. Число колец вокруг центра растет с т-рой. В третьей стадии кристаллизуется пространство между группами колец, и появляются прямые линии, характеризующие гексагон. решетку. Между кристаллич. слоями обнаружены слой аморфного Se, а также небольшое кол-во анизотропного в-ва, не являющегося Se.
В. М.

56587. О выборе синтетических кристаллов для исследования в поляризационном микроскопе. Деверен (Sur un choix de cristaux artificiels faciles à étudier sous le microscope polarisant. Déverin Louis), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1957, **37**, № 2, 255—266 (франц.; рез. нем.)

Приведен ряд в-в (25), легко дающих хорошо образованные микрокристаллы, которые удобно исследовать с помощью поляризационного микроскопа. Описаны морфологич. и физ. свойства каждого сорта кристаллов, даются практич. указания для получения препаратов.
Резюме авторов

56588. О некоторых дефектах кристаллов флюорита. Моносзон М. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, **1**, № 1, 119—125

См. РЖХим, 1958, 31594.

56589 К. Метод порошка в рентгеновской кристаллографии. Азаров, Бургер (The powder method in X-ray crystallography. Azaroff Leonard V.

Buerger Martin Julian. New York — London, McGraw — Hill, 1958, XV, 342 pp., ill., 68 sh.) (англ.)

См. также: Рентгеногр. исслед. 56670, 56703, 56708, 56716; 21645Бх. Электроногр. исслед. 56399, 56401, 56402, 56457. Электронно-микроскопич. исслед. 21646Бх. Фазовые превращения, полиморфизм 56448, 56669, 56674, 56675, 56686, 56704, 58095; 21640Бх, 21641Бх. Магнитные св-ва 56457, 56459. Спектры и др. оптич. св-ва 56409, 56437, 56439. Рост 56688, 58226. Кристаллохимия 56672, 56709, 58120. Приборы и оборудование 57264

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

56590. **О кинетической теории газов и явлениях переноса в газовой фазе. Андрусов** (Über die kinetische Gastheorie und die Transportphänomene in der Gasphase. Andrussow Leonid), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 23, 611 (нем.)

На основании предыдущих работ автора (РЖХим, 1957, 18394) показывается, что коэф. самодиффузии газа приближенно может быть выражен ф-лой $^{1}_{p}D_{jj} = A_0 \times (1+\sqrt{2M_j}) / PV_j^{2/3} M_j$, где M_j — мол. вес, A_0 — определенный ранее числовой множитель. В терминах опубликованных ранее работ могут быть выражены также теплопроводность при постоянном давлении и вязкость.

В. Цукерман

56591. **Активность и межмолекулярные взаимодействия. Сограто** (Attività ed interazioni molecolari. Sorgato Ippolito), Chimica e industria, 1956, 38, № 10, 844—850 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Понятие активности, рассмотренное в предыдущих работах автора (РЖХим, 1958, 45887, 45888), связывается с некоторыми видами межмолекулярных взаимодействий.

В. Цукерман

56592. **Температурная зависимость колебательного времени релаксации в газах. Корран, Ламберт, Солтер, Уорбертон** (Temperature dependence of vibrational relaxation times in gases. Corran P. G., Lambert J. D., Salter R., Warburton B.), Proc. Roy. Soc., 1958, A244, № 1237, 212—219 (англ.)

Интерферометрически измерены скорости ультразвука при частотах 200 и 1200 *кгц* в интервале давл. 0,05—1,0 *атм* и т-р 290—580° К в этилене, циклопропане, CF_4, метилхлориде и метилбромиде. Во всех случаях вычислены времена релаксации и числа соударений (Z_{10}), необходимые для потери молекулой колебательного кванта, и сопоставлены с определенными ранее для SO_2 и фтористого метила. В полярных газах Z_{10} в качественном согласии с теорией — линейная функция $1/T^{1/3}$. Количественно угловой коэф. соответствующих прямых в несколько раз отличается от рассчитанного теоретически. Эффективность соударений в отношении обмена энергией зависит от характера изменения потенциала отталкивания с расстоянием между молекулами. В случае полярных молекул (хлористый метил и SO_2) при высоких т-рах (373—473° К) зависимость Z_{10} от т-ры такая же, как и для неполярных газов. При низких т-рах Z_{10} уменьшается с уменьшением т-ры, что объясняется анизотропией силового поля молекул, вызывающей при понижении т-ры увеличение направленности соударений и вероятности обмена энергией при соударении. При высоких т-рах анизотропия силового поля сглаживается в результате вращения молекул и поведение полярных газов не отличается от поведения неполярных.

Б. Кудрявцев

56593. **Поглощение и преломление в некоторых полярных газах как функция давления при микроволновых частотах. Баттальа, Брёйн, Гоццини** (Absorption and refraction of some polar gases as a function of pressure at microwave frequencies. Battaglia A., Bruin F., Gozzini A.), Nuovo cimento, 1958, 7, № 1, 87—94 (англ.; рез. итал.)

При длине волны 32 *мм* и 0° поглощение и преломление нескольких полярных газов измерены как функции давления. Для аммиака, триметиламина и смесей аммиак-аргон и аммиак-водород получена квадратичная зависимость. Для COS и некоторых аминов поглощение возрастает медленнее, чем по квадратичному закону. Поглощение смесей аммиак-аргон и аммиак-водород равно при одинаковых давлениях и конц-иях. Для поглощающих газов при низких давлениях показатель преломления непропорционален давлению.

Резюме авторов

56594. **Теория диэлектрической проницаемости неидеальных газов и разбавленных растворов. Хилл** (Theory of the dielectric constant of imperfect gases and dilute solutions. Hill Terrell L.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 61—66 (англ.)

Для диэлектрич. свойств неидеальных газов и разб. р-ров без использования каких-либо модельных представлений выводятся разложения, аналогичные вириальным разложениям теории неидеальных газов. Рассмотрены поляризация, функция Клаузиуса — Моссотти, диэлектрич. проницаемость и электрострикция неидеального газа; коэф. разложения можно вычислить, исследуя свойства групповых и неприводимых интегралов при наличии внешнего поля. Бинарные р-ры рассмотрены на основе опубликованных ранее результатов (РЖХим, 1958, 24274); диэлектрич. проницаемость р-ра для слабых полей представлена рядом по степеням моляльности.

В. Цукерман

56595. **Изучение времени ядерной релаксации в инертных газах. Штауб** (Etude sur le temps de relaxation nucléaire dans les gaz nobles. Staub H.-H.), Arch. sci., 1956, 9, fasc. spécial, 178—181 (франц.)

См. РЖФиз, 1957, 6889

56596. **Протекание инертных газов при низких давлениях через пористые среды и капилляры. Лунд, Берман** (Flow of noble gases at low pressures through porous media and capillaries. Lund L. M., Berman A. S.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 363—364 (англ.)

Согласно теории, безразмерная величина $w = (pV/t\Delta pA)/(\bar{v}/4)$, где Δp — разность давлений, при которой газ протекает через пористую среду или капилляр в течение времени t, A — площадь образца пористого материала, $\bar{v}$ — средняя скорость молекул, в предельном случае низких давлений зависит только от геометрии образца, но не от вида газа или т-ры, при которой производятся измерения. С целью проверки этого вывода наблюдалась диффузия инертных газов масс-спектроскопич. чистоты через пористые металл и стекло со средним радиусом пор $r = 0{,}0001$ и $0{,}003$ *см* соответственно, через капилляр $r = 0{,}233$ *см*, образованный сверлением в Ni-пластинке, и через отверстия $r = 0{,}0182$ *см* в Ni-фольге. Разность давлений измерялась микроманометром с точностью до 0,1 μ рт. ст. Давление изменялось от 20 μ рт. ст. до нескольких *см* рт. ст., т-ра — от 0° до 50°. Установлено, что в общем случае w зависит как от диффундирующего газа, так и от т-ры; исключение представляет собой протекание газов через отверстия в Ni-фольге. Для He зависимость от т-ры антибатна зависимости для других инертных газов. Этот эффект авторы связывают со взаимодействием газ — стенка.

В. Цукерман

56597. О теории жидкостей. Гольдштейн (On the theory of liquids. Goldstein Louis), Ann. Phys. (USA), 1957, 1, № 1, 33—57 (англ.)

Рассматривается используемая в теории рассеяния излучения функция корреляции (Zernike F., Prins J. A., Z. Phys., 1927, 41, 184) $g(r, T) = (1/2\pi^2)\int_0^\infty [F_L^2(k, T) - 1](\sin kr / kr) k^2 dk$, где $k = 2k_0 \sin\theta/2$ — изменение импульса при рассеянии в единицах $\hbar$, k_0 — волновой вектор падающей волны. Функция $g(r, T)$ путем разложения в ряд подинтегрального выражения представляется в виде ряда по степеням r, при этом коэф. разложения пропорциональны величинам $\langle k^{2n}(T)\rangle = \int_0^\infty [F_L^2(k, T) - 1] k^{2n+2} dk / \int_0^\infty [F_L^2(k, T) - 1] k^2 dk$. Обозначая через R радиус сходимости ряда разложения $g(r, T)$ и вводя величину $G(T) = \lim_{R\to\infty} 4\pi \int_0^R g(r, T) r^2 dr = \lim_{R\to\infty} G(R, T)$, автор получает новое соотношение для изотермич. сжимаемости $\chi_T(T)$ жидкости: $\langle \Delta N^2\rangle / N = \chi_T(T)/\chi_{T,0} = 1 + \lim_{R\to\infty} G(R, T)$, где $\langle\Delta N^2\rangle$ — средний квадрат флуктуации числа частиц N, $\chi_{T,0} = (n_0(T) kT)^{-1}$, $n_0(T) = g(0, T) = (1/2\pi^2)] \int_0^\infty [F_L^2(kT) - 1] k^2 dk$ — средняя конц-ия частиц при т-ре T. Получено также выражение $n_0(T)$ в точке плавления через $\langle k^{2n}(T)\rangle$. Показано, что если $V(r)$ — потенциальная энергия парного взаимодействия, и если большую часть потенциальной энергии жидкости составляет сумма парных потенциальных взаимодействий, то $\lim_{r\to 0} r^5 V(r) = 0$ (1). Поэтому потенциальные силы должны обладать свойством $\lim_{r\to 0} r^6(-dV/dr) = \lim_{r\to 0} r^6 F(r) = 0$. Ввиду эксперим. и теоретич. трудностей, связанных с точным определением функции $g(r, T)$, рассматривается вопрос об эмпирич. ее определении. Рассмотрена функция прямой корреляции, связанная с функцией $g(r, T)$ соотношением (в декартовых координатах): $g(x_1, y_1, z_1, T) = \int_{-\infty}^\infty g(x_1 - x, y_1 - y, z_1 - z, T) f(x, y, T)\, dx\, dy\, dz + f(x_1, y_1, z_1, T)$; даны асимптотич. оценки для функций корреляции. Показано, что асимптотически, при больших k, $\lim(F_L^2(k, T) - 1) = -12\pi^2 n_0(T) (\exp - k/[\langle k^2(T)\rangle/6]^{1/2}) / k\langle k^2(T)\rangle$. Полученные результаты, строго говоря, применимы лишь к одноатомным жидкостям и, в частности, по-видимому, к He. При некоторых оговорках можно, однако, пользоваться полученными соотношениями и в применении к многоатомным жидкостям. Выражение (1) остается справедливым для многоатомных молекул для потенциальной энергии, усредненной по направлениям. В. Цукерман

56598. Связь между плотностью жидкости и отношением ее веса к весу воды того же объема. Редер (Beziehungen zwischen der Dichte und dem Tauchgewichtsverhältnis von Flüssigkeiten. Roeder Georg), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 5, 140—142, 143 (нем.)

При пикнометрич. определении плотности жидкости предлагается пользоваться ф-лой: $d = (p/p_0)\varrho(1 + \lambda/d - \lambda/\sigma)/(1 + \lambda_0 - \lambda_0/\sigma)$, где d — плотность исследуемой жидкости, p — вес жидкости, определенный в присутствии воздуха, p_0 — вес воды, определенный в присутствии воздуха, ϱ — плотность воды при данной т-ре, λ — плотность воздуха при взвешивании жидкости, λ_0 — плотность воздуха при взвешивании воды, σ — плотность материала, из которого изготовлены гири. Приводятся таблицы плотности воздуха и воды. Описывается методика учета плотности воздуха при пикнометрич. определении плотности жидкости. В. Ц.

56599. Диффузия в жидкостях. Влияние температуры и давления, выявляемое методом истинных экспонентов; сравнение с вязкостью. Андрусов (Diffusion dans les liquides. Influence de la temperature et de la pression méthode des exposants vrais; comparaison avec la viscosité. Andrussow Leonide), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 11-12, 862—865. Discuss., 865 (франц.)

Для анализа влияния т-ры T и давления p на коэф. диффузии в жидкостях D предлагается метод истинных экспонентов (ИЭ), т. е. показателей степени в выражениях типа $D(T + dT)/D(T) = (T + dT/T)^{n_D}$ или $\varphi(T + dT)/\varphi(T) = (T + dT/T)^{n_\varphi}$, где φ — текучесть. ИЭ выражают амплитуду изменения соответствующей функции T или p при изменении этих величин. Наряду с ИЭ возможен анализ средних экспонентов (СЭ), относящихся к фиксированным т-рам. После изложения специфич. преимуществ методов ИЭ и СЭ рассмотрено применение метода ИЭ (т. е. анализа функций ИЭ в зависимости от T или p) к проблеме диффузии в жидкой фазе. Для расчетов использованы литературные данные. Выявлен ряд особенностей и различий D и φ; продемонстрировано непостоянство функций т-ры D/T_φ и D/φ, причем разность ИЭ этих функций весьма характерным образом зависит от т-ры. Вблизи точек перехода кривые ИЭ проходят через резкие экстремумы. Удобство метода ИЭ или СЭ наглядно иллюстрируют следующие цифры: φ глицерина в интервале от —90 до +167° меняется более чем в 10^{16} раз, тогда как ИЭ в этом же интервале изменяются всего в 4, а СЭ — в 2 раза. С. Френкель

56600. Стехиометрическое исследование жидкого состояния. V. Явление испарения ассоциированных жидкостей. Тюдзё (Stoichiometric investigations of the liquid state. V. Vaporization phenomenon of associated liquids. Tyuzyo, Kiyoshi). Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 851—856 (англ.)

Показано, что для энергии испарения *н*-парафинов справедливо следующее соотношение: (E(исп.) = 16 × lg V — 28,4, где V — мол. объем при комнатной т-ре в *см³/моль*, а E(исп.) — в *ккал/моль*. Кроме того, в интервале V от 60 до 370 выполняется ф-ла: E(исп.)/E(вязк.) = 2,80 + 100/V. Поскольку вязкое течение жидкостей первого рода аналогично вязкому течению *н*-парафинов (часть IV, РЖХим, 1958, 38821), предлагается в обоих написанных выше ур-ниях заменить V на $V_0 = nV$ (n — степень ассоциации, $V > 250$) и рассматривать эти ур-ния совместно как систему ур-ний для определения степени ассоциации жидкостей первого рода. Результаты вычислений n по этому методу близки к литературным данным. Рассматривая процесс испарения различных жидкостей, в различной степени ассоциированных, автор выводит соотношения, позволяющие при использовании указанной выше аналогии между жидкостями первого рода и *н*-парафинами оценивать энергию водородных связей жидкостей первого рода в хорошем согласии с другими, независимыми расчетами. Правильность полученных результатов рассматривается как дополнительное подтверждение аналогичности *н*-парафинов жидкостям первого рода. В. Цукерман

56601. О зависимости вязкости жидких углеводородов от давления. Мамедов А. М., Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 2, 89—94

Предлагается следующая ф-ла зависимости вязкости жидких углеводородов $\eta = a + bp + cp$. Зависящие только от т-ры коэф. a (первые числа), b (вторые числа) и c (третьи числа) равны (в скобках даны соответствующие т-ры в °С): пропан 845,2; 2,007; —0,00207

(37,78), 673,5; 2,252; —0,00372; (54,44), *н*-бутан 1462,5; 1,771; —0,00351 (37,78), 1222,3; 1,954, —0,00492 (54,44), 1008,3; 1,947; —0,00450 (71,11), 808,1; 2,115; —0,00468 (87,78), изобутан 1311,2; 2,469; —0,00510; (37,78), 1038,6; 2,438; —0,00396 (54,44), 862,5; 2,539; —0,00547 (71,11); 1111,2, 2,721; —0,00706 (87,78), метиловый спирт 514,7; 0,2510; —0,00000706 (30), этиловый спирт 990,5; 0,5361; —0,00006346 (30), пропиловый спирт 1,769,6; 1,3648; —0,00026780 (30), бромистый этил 357,8; 0,2214; 0,00001801. Ф-ла очень хорошо согласуется с наблюдениями до давл. ~ 4000 *атм* и т-р $\sim 0{,}85\ T$(кр.).

В. Цукерман

56602. **Природа переходного состояния в явлениях вязкого течения и диффузии. Колер** (La nature de l'état de transition dans les phénomènes d'écoulement et de diffusion. Kohler F.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 11-12, 902—905. Discuss., 905 (франц.)

На примере CCl_4, *н*-пентана и *н*-гептана показано, что свободная энергия активации ΔG^* практически одинакова для процесса самодиффузии и вязкого течения. Сводка значений ΔG^* и энтропии активации ΔS^* для 26 органич. соединений показывает, что для неассоциированных жидкостей ΔS^* отрицательно, для ассоциированных — положительно. В предлагаемой модели жидкости группы молекул (квазикристаллиты), содержащие 10^3—10^4 молекул, движутся как единое целое. Переход молекул от одного квазикристаллита к другому определяет скорость течения в диффузии. Эта модель позволяет качественно объяснить отрицательное значение ΔS^* для неассоциированных жидкостей. Из величин ΔG^* для ромбической S и белого P найдено, что значение ΔS^* для S почти равно нулю, а для P положительное значение ΔS^* достигается вблизи плавления. ΔG^* составляет $\sim 3/4$ теплоты испарения, что соответствует потере энергии при образовании «дырок».

Б. Анваер

56603. **Связь между вязкостью и строением у алкилциклогексанов, алкилциклопентанов, алкилциклогептанов и алкилбензолов. Крозье** (Relations entre viscosité et structure pour les familles d'hydrocarbures suivantes: alcoylcyclohexanes, alcoylcyclopentanes, alcoylcycloheptanes et alcoylbenzènes. Crozier A.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, **10**, № 11, 1467—1481 (франц.; рез. англ.)

Анализ эксперим. данных позволяет сделать вывод, что вязкость серии исследованных углеводородов различных классов зависит от строения и положения боковых цепей, определяющих конфигурацию и гибкость молекулы и поле сил межмолекулярного взаимодействия.

В. Щекин

56604. **Влияние внешнего электрического поля на оптическую активность жидкостей. Тиноко, Хаммерл** (The influence of an external electric field on the optical activity of fluids. Tinoco Ignacio, Jr, Hammerle William G.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1619—1623 (англ.)

Оптическая активность молекулы, описываемая тензором второго ранга, связывается с оптич. активностью жидкости. При этом оптич. активность жидкости оказывается зависящей от того, находится ли жидкость вне электрич. поля или в поле, поскольку в последнем случае не все положения молекулы равновероятны. Разработана методика усреднения тензора оптич. активности по всем ориентациям молекулы. Эффект влияния электрич. поля на оптич. активность жидкости должен быть особенно существенным в случае макромолекул (вирусы, нуклеиновые к-ты, белки) и может быть использован для исследования их строения.

В. Цукерман

56605. **Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. Датта, Самал** (Propagation of ultrasonic waves in liquids. Dutta A. K., Samal K.), Nature, 1958, **181**, № 4608, 563 (англ.)

Термометрически (РЖХим, 1956, 12315; 1957, 65608) измерялась акустич. энергия, излучаемая кварцевой пластинкой, погруженной в сосуд с керосином или ксилолом. Излучаемая энергия на 25% больше в случае, когда кварц расположен у края сосуда, чем когда он находится вдали от стенок. Поглощенная жидкостью энергия, измеренная по подъему т-ры в калориметре, расположенном на пути ультразвукового луча и снабженном слюдяными окошками, прозрачными для ультразвука, оказалась очень большой для жидкостей, обладающих малым коэф. поглощения звука. Аномальное поглощение вблизи источника ультразвука объясняется ангармоничностью колебаний. При прохождении через слюдяное окошко между компонентами ангармоничной волны возникает сдвиг фаз, увеличивающийся по мере распространения волны и препятствующий полному прохождению ее через второе окошко. Сходные явления имеют место вблизи источника ультразвука в жидкостях и в отсутствие окошек. Подобным взаимодействием волн объясняется аномальное поглощение ультразвука, наблюдаемое в бензоле и сероуглероде.

Б. Кудрявцев

56606. **Вязкость жидкого гелия между 0,78 и 1,1° К. Вудс, Холлис-Халлетт** (The viscosity of liquid helium between 0.78° K. and 1.1° K. Woods A. D. B., Hollis Hallett A. C.), Canad. J. Phys., 1958, **36**, № 2, 253—254 (англ.)

На вискозиметре, аналогичном описанному ранее (РЖХим, 1956, 35242), измерялась вязкость жидкого He. Эксперим. точки в пределах погрешностей измерений ложатся на кривую, построенную на основе теории (Ландау Л. Д., Халатников И. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 1949, **19**, 637, 709). Вязкость He при 0,78° К равна 140 ± 30, а при 1,01° 37 ± 7 *μпуаз*. В. Цукерман

56607. **Коэффициент распределения смесей He^3-He^4 при малых концентрациях и температурах между 1,2 и 2° К. Вансинк, Таконис, Стас** (The distribution coefficient of ^3He-^4He mixtures of low concentration at temperatures between 1.2 and 2° K. Wansink D. H. N., Taconis K. W., Staas F. A.), Physica, 1956, **22**, № 5, 449—464 (англ.)

Измерено отношение конц-ий He^3 в смеси с He^4 в жидком и газообразном состояниях в хорошем согласии с измерениями Соммерса (Sommers H. S., Phys. Rev., 1952, **88**, 113).

В. Цукерман

56608. **Вычисление интерференционных максимумов кривой рассеяния твердых аморфных элементов. Рихтер** (Berechnung der Interferenz-Lagen in den Streukurven fester amorpher Elemente. Richter H.), Z. Naturforsch., 1958, **13a**, № 1, 32—36 (нем.)

В работе показано, что ход кривой интенсивности для твердых аморфных элементов воспроизводится путем наложения лишь небольшого числа интерференционных функций. Таким путем определены в основном первые максимумы кривой рассеяния от твердых Si, Ge, Se, As и Sb посредством функций $\sin x_\nu/x_\nu$ при $x_\nu = ksr_\nu$ для значений r_1 и r_2 основной ячейки; наоборот, интерференционные максимумы при больших значениях $\sin \nu/x$ определяются почти исключительно самыми короткими атомными расстояниями, что указывает на возрастающий с увеличением расстояний беспорядок в расположении атомов. Следовательно, у твердых аморфных элементов не существует какой-либо стабильной основной структурной единицы. Т. С.

56609. **Наблюдение рассеяния рентгеновских лучей на стекле под малыми углами. Карц** (Low-angle X-ray observations on glass. Cartz L.), Nature, 1957, **180**, № 4595, 1115—1116 (англ.)

Повторены опыты (РЖХим, 1956, 28399) по рассея-

нию рентгеновских лучей кварцевым стеклом под малыми углами. Пластинки стекла были подвергнуты такой же тепловой обработке. Применялось монохроматич. (Cu-K_α, отражение от LiF) излучение. Рассеяния под малыми углами не обнаружено. Результаты Гоффмана и Статтона объясняют тем, что они применяли Cu-K_α-излучение с никелевым фильтром, в котором присутствовало очень коротковолновое белое излучение. Повторив опыты в указанных условиях, получили дифракционное кольцо под малыми углами. Положение кольца зависит от напряжения трубки. При высоких напряжениях получается полоса, которая выглядит как рассеяние под малыми углами. Это объясняет различное поведение закаленного и отожженного кварцевого стекла и натриево-магниево-силикатного стекла. Результаты наблюдений на нитях стекла зависят от различных эффектов поглощения перпендикулярно и параллельно оси нити. Резкость полосы поглощения зависит также от многих других условий опыта. Ю. Шмидт

56610. Структура осажденного аморфного мышьяка при различных температурах. Рихтер, Гоммель (Struktur des gefällten amorphen Arsen bei verschiedenen Temperaturen. Richter H., Gommel G.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 12, 996—1002 (нем.)

Авторами были произведены снимки осажденного аморфного As при помощи Cu=K_α, Mo=K_α и отфильтрованного Ag-излучения. Собственное K-излучение As было устранено при помощи фильтра из Ag или Pd-фольг, толщиной 100—150 μ. Фурье-анализ кривых интенсивностей дал независимо от использованного излучения одинаковые кривые атомного распределения, которые показали более сильную разрешающую способность, чем получение от прежних снимков, произведенных посредством Cu K_α излучения. Обсуждение кривых атомного распределения приводит авторов к следующей структурной модели аморфного мышьяка: атомы As связаны между собой в цепочки из тетраэдров; последние, со своей стороны, накладываются друг на друга, образуют отдельные пакеты — слои, величиной $\sim$15A и с r_{k_1} = 3,8 A в качестве кратчайшего расстояния между слоями, соответствующего r_{k_1} 3,15A кристаллич. решетки. Отдельные пакеты-слои связаны между собой областями более или менее беспорядочного распределения атомов. После многочасового нагревания аморфного As при т-ре 250° образуются нормальные кристаллиты As в малых (порядка 8 A) по величине областях. Т. Середа

56611. Влияние обработки на свойства электрета. Уайлд, Странатан (Influence of external treatments on electret behavior. Wild Jack W., Sranathan J. D.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1055—1059 (англ.)

Изучено влияние срезания поверхностного слоя, изменения давления и влажности на поверхностный заряд электретов (Э) из карнубского воска и поливинилацетата. Исходный Э имеет гомозаряд, т. е. заряд того же знака, какой был у внешнего электрода, обращенного к данной поверхности Э в процессе застывания в электрич. поле. При срезании слоя толщиной 1—1,6 *мм* образуется заряд противоположного знака — гетерозаряд. С течением времени гетерозаряд уменьшается, доходит до 0 и вновь возникает гомозаряд, но несколько меньший, чем исходный. Повторное снятие верхнего слоя Э приводит к таким же изменениям заряда. Во влажном воздухе заряд Э резко уменьшается, при уменьшении влажности происходит частичное восстановление заряда. Кривая зависимости поверхностного заряда Э от lg давления воздуха аналогична кривой зависимости потенциала искрового пробоя воздуха от lg давления. Авторы объясняют влияние внешних воздействий на Э, исходя из представлений теории Гросса (Gross B., J. Chem. Phys., 1949, 17, 866) о механизме образования поверхностного заряда. И. Слоним

56612. Царапанье стекла и молекулярная структура. Бурдийон (The glass scratch effect and molecular structure. Bourdillon J.), Nature, 1957, 180, № 4600, 1475 (англ.)

Изучалась связь между царапанием стекла и природой присутствующей жидкости. Пробирки наполнялись жидкостью и царапались стеклянной полочкой. В зависимости от природы жидкости наблюдались следующие явления. 1. Палочка скользит (ароматич. соединения, кроме бензола, другие циклич. соединения, алифатич. соединения с длиной цепи более 10 С). 2. Палочка царапает, образуя стеклянную пыль, которая диспергируется в жидкости (неполярные соединения, главным образом кетоны и серная кислота). 3. Палочка царапает, образуя пыль, которая пристает к стенкам (вода и одноатомные спирты, двуатомные спирты, некоторые эфиры, альдегиды, кетоны и вторичные амины). Сорт стекла не имеет значения. Пыль состоит из частиц размером 1—2 μ. Действие воды сильно уменьшается в присутствии электролитов и не изменяется в присутствии неэлектролитов. По-видимому в случае 1 молекулы жидкости препятствуют контакту между поверхностями стекол. Действие р-рителя во 2-м и 3-м случае вызвано, по-видимому, сродством «активного» водорода к стеклу. Некоторые эффекты являются неожиданными. Так диацетил дает скольжение, несмотря на низкий мол. вес и открытую цепь. Некоторые данные указывают на наличие самопроизвольной энолизации. Влияние смесей редко бывает аддитивным вследствие наличия взаимодействия между молекулами. Ю. Шмидт

56613. Области стеклообразования в боратных системах с элементами А-групп. Имаока (Imaoka Minoru), Токё дайгаку сэйсан Гидзюцу кэнкюсё хококу, Rept Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 1957, 6, № 4, pp. 127—183. ill. (японск.; рез. англ.)

Изучались области стеклообразования в 2- и 3-компонентных боратных системах с окислами Li_2O, Na_2O, K_2O, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, Al_2O_3, La_2O_3, TiO_2, ZrO_2, ThO_2, Ta_2O_5, WO_3, всего 105 систем. В 10 случаях (напр., B_2O_3 — Ta_2O_5 — WO_3) не было получено стекол. Стекла плавились в платиновом тигле и медленно охлаждались. Об образовании стекла судили по виду расплава. Автор считает, что в боратных стеклах Be имеет координацию 3, Al и Mg 4, Ti, Zr и др. 6 и, следовательно, каждый из них входит частично в сетку. Ю. Шмидт

56614. Инфракрасные спектры пропускания пористых и кварцоидных стекол. Севченко Н. А., Флоринская В. А., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 2, 189—195

Исследовались спектры пропускания трех пористых стекол и трех кварцоидов, полученных из натровоборосиликатных стекол различных составов, на приборе ИКС-11 и инфракрасном спектрометре Бекмана. Показано, что в этих спектрах, помимо полос кремнезема, обнаруживаются полосы, характерные для кремневой к-ты (10,8 μ) и соединений бора (7,2 μ). Результаты согласуются с опубликованными ранее наблюдениями. (Жданов С. П., Докл. АН СССР, 1952, 82, 281; РЖХим, 1956, 61209; 1957, 18749). В. Цукерман

См. также: Термодинамика и статистическая физика 56363, 56636—56642. Межмол. взаимодействие 56379—56381, 56464, 56469, 56471. Строение и физ. характеристики 56363

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. И. Левин, Г. А. Соколик*

56615. **На конференции по использованию радиоизотопов в научных исследованиях. Виноградов А. П.**, Вестн. АН СССР, 1958, № 1, 71—78

Отчет о конференции, состоявшейся в Париже с 9 по 20 сентября 1957 г. Обзор докладов физ. секции. Э. Чудинов

56616. **Применение радиоактивных изотопов в научных исследованиях. Савицкий П., Финкель Э., Серенко В., Булатова Н.**, Атомная энергия, 1958, 4, № 1, 92—96

Отчет о Международной конференции по применению радиоактивных изотопов в научных исследованиях (Париж, 9—20 сентября 1957 г.) и краткий обзор докладов. Э. Чудинов

56617. **Открытие марганца-54 в радиоактивных осадках. Шипман, Саймон, Уэйсс** (Detection of managanese-54 in radioactive fallout. Shipman William H., Simone Philip, Weiss Herbert), Science, 1957, **126, №** 3280, 971—972 (англ.)

Для идентификации долгоживущей γ-активности с энергией 0,84 *Мэв*, обнаруженной в радиоактивных осадках после ядерных взрывов на Эниветоке в 1956 г., растворенный осадок обрабатывался с носителями Mn, Co и Zr. Mn выделяли в виде MnO_2, а затем NH_4MnPO_4 и очищали. Обнаружено, что вся γ-активность 0,84 *Мэв* принадлежит Mn^{54} ($T_{1/2}$ 291 день), который ранее в продуктах деления обнаружен не был. Активность Mn^{54} составляет ~40% от общей γ-активности осадка. Предполагается, что имеют место р-ции: $Mn^{55}(n, 2n)Mn^{54}$ и $Fe^{54}(n, p)Mn^{54}$. Э. Чудинов

56618. **К вопросу о рядах изобаров 107 и 108. Баумгертнер, Плата-Бедмар, Кирдерман** (Beitrag zu den Isobarenreihen 107 und 108. Baumgärtner F., Plata Bedmar A., Kindermann L.), Z. Naturforsch., 1958, **13a, №** 1, 53 (нем.)

При помощи одноканального анализатора импульсов исследован γ-спектр короткоживущих изотопов Ru, находящихся в продуктах деления тяжелых ядер. Идентифицированы следующие линии спектра: 0,43 *Мэв* с $T_{1/2}$ 4,4 мин. у Ru^{108} и 0,22 *Мэв* с $T_{1/2}$ 4,8 мин. у Ru^{107}. Определены максим. энергии β-лучей Rh^{108} 3,7 *Мэв* и Ru^{107} 2,3—2,4 *Мэв*. Б. Каплан

56619. **Наличие Mo^{99} в солях естественного и обедненного урана и период полураспада U^{238} при спонтанном делении. Паркер, Курода** (The occurrence of molybdenum-99 in natural and in depleted uranium salts and the spontaneous fission half-life of uranium-238. Parker P. L., Kuroda P. K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **5, №** 3, 153—158 (англ.)

Измерения равновесного отношения Mo^{99}/U^{238} в водн. р-рах солей необлученного U дали следующие результаты: $(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ и $(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ распадов в секунду Mo^{99} на 1 *г* U^{238} в естественном и в обедненном U соответственно. Для периода полураспада U^{238} при спонтанном делении получено значение $(8,0 \pm \pm 0,5) \cdot 10^{15}$ лет, при предположении, что выход Mo^{99} при делении равен 6,4% и единственным источником Mo^{99} является спонтанное деление U^{238}. Э. Чудинов

56620. **Радиохимическое исследование реакции $Si^{30}(p, \pi+)Si^{31}$. Секерский С., Лаврухина А. К.**, Докл. АН СССР, 1957, **117, №** 1, 61—64

Исследована возможная р-ция $Si^{30}(p, \pi+)Si^{31}$. Мишени Si облучали протонами разной энергии, затем растворяли в NaOH и выделяли SiO_2 к-той. После нескольких переосаждений в присутствии солей Be и Mg SiO_2 прокаливали, взвешивали и измеряли активность осадка. Радиохим. чистоту проверяли по кривой распада и по энергии излучения. Интенсивность потока протонов определяли по активности Na^{24} в Al-фольге. Рассмотрены возможные р-ции образования Si^{31}. По мнению авторов, при энергии протонов < 220 *Мэв* основной р-цией является $Si^{30}(d, p)Si^{31}$, идущая на вторичных дейтронах; сечение ее почти не зависит от энергии. Сильный рост выхода Si^{31} при энергиях протонов 220—680 *Мэв* авторы объясняют р-цией $Si^{30}(p, \pi+)Si^{31}$. В. Левин

56621. **Определение изотопного состава урана (U^{238}, U^{234}) по соотношению альфа- и бета-излучения. Чалов П. И.**, Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, 1957, вып. 9, 227—230

Для определения изотопного состава U (U^{234}, U^{238}) по соотношению α- и β-излучения предлагается ф-ла: $U^{234}/^{238} = 2,046[\alpha\beta_0[1-\exp(-\lambda UX_1 t)]/\alpha_0\beta[1-\exp(-\lambda UX = t_0)] - 1,046$, где α_0 и β_0 — излучение эталона с равновесным соотношением $U^{234}U/^{238}$, t и t_0 — время накопления UX_1 в образце и в эталоне. Ф-ла применима при использовании толстостенных β-трубок. Э. Чудинов

56622. **Состояние микроколичеств прометия в водных растворах. Старик И. Е., Ламберг М. С.**, Ж. неорган. химии, 1958, **3, №** 1, 136—138

Посредством адсорбции Pm^{147} на кварцевых дисках, ультрафильтрации через целлофановые фильтры, электрофореза и центрифугирования определяли область pH, в которой Pm находится в колл. состоянии, оценили степень дисперсности и знак заряда коллоида Pm. Показано, что при pH > 6 Pm находится в колл. состоянии с положительным зарядом частиц. Установлен четкий максимум адсорбции Pm на стекле при pH 6,2. Конц-ия Pm была порядка 10^{-10} моль. Э. Чудинов

56623. **Производство радиоизотопов без носителя. Бьютмент** (The production of carrier-free radioisotopes. Butement F. D. S.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, **81,** Dec., 785—788 (англ.)

Обзор. В. Левин

56624. **Выделение радиоактивных изотопов без носителей. Руденко Н. П.**, Ж. неорган. химии, 1958, **3, №** 1, 167—174

Обзорная статья. Рассматриваются возможные пути загрязнений продажных радиоактивных изотопов посторонней активностью, определение их чистоты и выделение радиоактивных изотопов без носителя методом органич. соосадителей (метод В. И. Кузнецова), экстракции (получение Y^{90} и La^{140} экстракцией хлороформным р-ром 8-оксихинолина), хроматографии и др. Э. Чудинов

56625. **Уравнение, выражающее процесс концентрирования тяжелой воды при непрерывном электролизе. Морита, Такахаси**, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20, №** 9, 505—506 (японск.)

Графическим путем решено ур-ние, выражающее процесс концентрирования тяжелой воды (ТВ) путем непрерывного электролиза. Найдено, что из 74 молей воды с конц-ией ТВ 2 мол.% можно получить при расходе тока 0,66 *квт-ч/г* ТВ (напряжение 2,2 *в*) 1 моль 99,8 мол.%-ной ТВ. Л. Яновская

56626. **Получение меченых соединений. Химическое действие ядерных превращений. Эванс, Куинлан, Уиллард** (Making labeléd compounds, Chemical effects of nuclear transformations. Evans J. B., Quinlan J. E., Willard J. E.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50, №** 2, 192—195 (англ.)

Описаны методы получения меченых соединений путем использования энергии ядерных превращений; рассмотрен механизм этих процессов. Произведено сопоставление с другими методами. Описано применение газовой хроматографии для разделения и идентификации продуктов хим. превращений. В. Левин

56627. **Экстракционный метод выделения технеция из облученного молибдена. Фадеева М. С., Пав-**

лов О. Н., Бакунина В. В., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 165—166

Описано выделение Tc из облученного нейтронами Mo экстракцией метилэтилкетоном. Коэф. распределения (КР) Tc при экстракции из воды равен 1,3. Добавление нитратов Na, NH_4 и Ca мало влияет на КР. В присутствии KOH, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ КР возрастает до нескольких сотен. Высаливающим действием обладает и молибдат. В присутствии больших кол-в Mo добавление KOH снижает КР. Авторы объясняют это переходом KOH в органич. фазу. Аналогичное явление наблюдается для NH_4OH. K_2CO_3 всегда вызывает увеличение КР. Для Zn, Co, W, Sb, Zr и Fe КР равен 0,0005—0,0007, а для Mo (при конц-иях $10^{-6}-2$ *M*) 0,0002—0,0005. Экстракцией в присутствии K_2CO_3 из Mo выделен радиохимически чистый Tc^{99m}, а также ~1 *мг* долгоживущего Tc^{99}. Последний с выходом 75—80%.
В. Левин

56628. Получение J^{131} из теллура в реакторе Gleep. Кенни, Спрагг (Production of J^{131} from tellurium in Gleep. Kenny A. W., Spragg W. T. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 349, 14 pp., 2 pp. ill.) (англ.)

Облученный нейтронами Te растворяют в смеси $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 при нагревании. По охлаждении йод в высших степенях окисления восстанавливается $H_2C_2O_4$ до J_2 и отгоняется; дистиллят собирается в 1 н. NaOH, содержащий Na_2SO_3. Выход J^{131} 90%.
В. Левин

56629. Получение некоторых меченых углеводородов C_6 путем взаимодействия с тритием. Рис, Уилзбак (Labeling of some C_6 hydrocarbons by exposure to tritium. Riesz Peter, Wilzbach Kenneth E.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 6—9 (англ.)

Изучены радиоактивные продукты, образующиеся при действии газообразного T_2 на бензол, циклогексан и гексан. Для анализа использована газо-жидкостная хроматография с регистрацией активности и теплопроводности выходящего из колонны газа. Для *н*-гексана определены выходы активных и неактивных продуктов и отношения этих выходов. Из результатов работы следует, что процесс образования меченых и немеченых продуктов идет в результате радиационного возникновения возбужденных и ионизованных состояний органич. молекул и их последующих р-ций между собой и с тритием.
В. Левин

56630. Синтез тетрайодомеркуроатов и роданидов стронция, меченых в различных частях молекулы. Блешинский С. В., Абрамова В. Ф., Нагаева А. Г., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1957, вып. 8, 31—33

$Zr^{89}J_2$ получали растворением $Sr^{89}CO_3$ в HJ и кристаллизацией. Затем готовили $Sr^{89}HgJ_4$ добавлением HgJ_2 к $Sr^{89}J_2$. $Hg^{203}Cl_2$ очищали упариванием досуха и возгонкой хлорида. $SrHg^{203}J_4$ получали растворением $Hg^{203}J_2$ в р-ре NaCN и затем осаждением р-ром $AgNO_3$. При пропускании H_2S через суспензию $AgCNS^{35}$ в избытке р-ра $Sr(OH)_2$ образовывался $Sr(CNS^{35})_2$. Избыток Sr удаляли пропусканием CO_2. Для получения $Sr^{89}(CNS)_2$ переводили $Sr^{89}CO_3$ в оксалат и прокаливанием последнего в $Sr^{89}O$, которую растворяли в воде, и действием на р-р NH_4CNS получали $Sr^{89}(CNS)_2$. Избыток NH_3 удаляли кипячением, а избыток Sr — пропусканием CO_2. Описана пипетка с резиновой грушей и краном для отбора радиоактивных жидкостей.
В. Левин

56631. Исследование эталонной установки для измерения γ-эквивалентов радиоактивных препаратов. Аглинцев К. К., Караваев Ф. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1957, вып. 30 (90), 37—52

На описанной ранее (Аглинцев К. К., Тр. ВНИИМ, 1941, вып. 7 (52), 33) основной эталонной установке ВНИИМ компенсационного типа исследована методика относительных измерений γ-эквивалентов. Рассмотрены систематич. погрешности, возникающие в процессе компенсации, и даны рекомендации для проведения измерений. Изучено влияние геометрич. расположения препарата в ионизационной камере и размеров препарата. Найдено, что смещение препарата не должно превышать 5—6 *мм*, смещение на 15 *мм* вызывает погрешность > 1%. Для препаратов с диам. > 25 *мм* необходим поправочный множитель. Произведена оценка влияния самопоглощения. Содержание Ra в препаратах может быть определено со следующей точностью: при кол-ве 1—100 *мг* 0,7—1%, при 100—1000 *мг* 1,5—2%, > 1000 *мг* 3—4%.
Д. Агеева

56632. Выделение радона из люминесцентных красок. Бертейг, Корен (Radon yield from luminescent paints. Berteig Leiv, Koren Kristian), Brit. J. Radiol., 1958, 31, № 361, 53—55 (англ.)

Rn, выделяющийся из светящихся красок определяют с помощью ионизационной камеры из нержавеющей стали, объемом 5 *л*; при этом вводятся поправки на поглощение α-частиц, стенками, на образование активного осадка дочерних продуктов, на степень насыщения объема камеры Rn (16—42%), на величину фона и на утечку камеры. Найдено, что 1 *г* сухой краски может дать конц-ию Rn до 10^{-11} *кюри/см³* в объеме воздуха 20 *л*, а будильник $3\cdot10^{-13}$ *кюри/см³*, что в расчете на 20 *м³* (объем комнаты) дает 2—3% максимально допустимой конц-ии.
Э. Чудинов

56633. Химическое состояние радиофосфора-32, получающегося в некоторых мишенях при облучении нейтронами. Коршунов И. А., Шафиев А. И., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 95—99

Исследовано хим. состояние P^{32}, образующегося по р-циям (*n*, *p*) и (*n*, α) при облучении нейтронами от Ra-Be-источника различных мишеней, содержащих S и Cl. В облученном CCl_4 хим. состояние P зависит от наличия примесей. Увеличение влажности мишени и уменьшение времени облучения и увеличение объема мишени повышают долю P^{3+}. Воздействие γ-лучей повышает долю P^{5+}. Часть P образует соединения, не извлекаемые водой. Приведены данные для ряда других мишеней. Хим. состояние P зависит от окислительно-восстановительных свойств мишени, от присутствия воды и от термообработки до и после облучения.
В. Левин

56634. Применение радиоактивных изотопов при изучении влияния комплексных цианидов тяжелых цветных металлов на скорость растворения золота и серебра в цианистых растворах. Ивановский М. Д., Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, 1957, № 27, 52—69

С помощью Cu^{64}, Zn^{65}, Fe^{59} изучен механизм влияния комплексных цианидов тяжелых металлов на скорость растворения в цианистых р-рах Au, Ag и их сплавов, процесс сорбции Cu, Zn, Fe на поверхности Au, Ag и образование поверхностных пленок. Измерена скорость растворения металла в зависимости от толщины пленки и установлен эффект торможения. Прочность пленки убывает от Cu к Fe. Установлено сильное влияние конц-ии свободного CN^- в р-ре на процесс образования пленки из соединений Cu, а в случае пленки из соединений Zn — конц-ии свободного цианида и щелочи.
Э. Чудинов

56635 К. Изотопный анализ воды. Изд. 2-е. Шатенштейн А. И., Яковлева Е. А., Звягинцева Е. Н., Варшавский Я. М., Израилевич Е. А., Дыхно Н. М. М., АН СССР, 1957, 236 стр., илл., 14 р.

См. также: Получение 56607, 56829, 56885, 56928, 57004, 57923. Ядерные св-ва 56368—56372, 56374, 56376. Введение в молекулу 57525. Изотопные эффекты 56431,

56770. Изотопный обмен 56769, 56771, 56795, 56998, 57314. Измерение активности 57276, 57279; 22409Бх. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ции 56756, 57333; в физ.-хим. исследованиях 56657, 56786, 56800, 56948; в биохимии C^{14} 21735Бх, 21915Бх, 22279Бх, 22321Бх, 22334Бх, 22358Бх, 22365Бх; P^{32} 22051Бх, 22145Бх, 22146Бх, 22185Бх, 22250Бх, 22296Бх, 22319Бх, 22323Бх, 22362Бх, 22385Бх, 22578Бх; S^{35} 21594Бх, 22376Бх; Cr^{51} 22392Бх; Co^{56} 21778Бх; Fe^{59} 22374Бх; Co^{60} 21776Бх, 22393Бх; Zn^{65} 22362Бх, Sr^{90} 22251Бх; J^{127} 22420Бх; J^{131} 21809Бх, 21810Бх, 22362Бх, 22419—22421Бх, 22458Бх, 22462Бх, 22503Бх, 22567Бх, 22746Бх, общие вопросы 22389Бх, 22559Бх; в пром-сти 57663—57666; в аналитич. химии 57140, 57146, 57164, 57180, 57215, 57225. Хим. технол. вопр. ядерной техники 57004. Изотопы в геохимии 57021, 57029, 57030, 57845. Защита от излучений 57880—57882; 21609Бх. Радиоактивн. отходы 57863. Др. вопр.: исследования соединений Pu: спектрофотометрическое 57015; термогравиметрическое 56711; определения растворимости 56721

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. А. Соколов*

56636. **Ансамбли Гиббса для необратимых процессов. Лебовиц, Бергман** (Irreversible Gibbsian ensembles. Lebowitz Joel L., Bergmann Peter G.), Ann. Phys. (USA), 1957, **1**, № 1, 1—23 (англ.)

Рассматривается система, совершающая необратимый процесс и находящаяся в термодинамич. контакте с термостатом, который не изменяет своих свойств со временем (РЖХим, 1956, 64423). Предполагается, что взаимодействие системы с термостатом осуществляется путем отдельных столкновений. Состояние системы описывается интегро-дифференциальным ур-нием, содержащим, кроме обычных членов ур-ния Лиувилля, интегральный член, описывающий эти столкновения. Показано при общих предположениях, что любые начальные распределения с течением времени приближаются друг к другу. Если существует стационарное решение интегро-дифференциального ур-ния, то оно должно быть единственным и должно асимптотически приближаться к некоторому не зависящему от времени решению. Ввиду того что стационарное состояние, вообще говоря, не является равновесным и что равновесное состояние достигается только тогда, когда весь термостат имеет одну и ту же т-ру, ядро интеграла, описывающего статистически столкновения, обладает некоторыми свойствами симметрии. При наличии нескольких термостатов с т-рами, мало отклоняющимися друг от друга, для стационарного распределения выполняются соотношения Онзагера. Таким образом, соотношения Онзагера могут быть получены без рассмотрения флуктуации и без предположения о выполнимости принципа детального равновесия при элементарных процессах. Рассмотрен случай, когда термостат имеет не только т-ру, отличную от т-ры системы, но и другие термодинамич. потенциалы, в частности хим. потенциал, и показано, что общие результаты справедливы и для этого случая.

А. Алмазов

56637. **О связи между разделением фаз под действием силы тяжести и особыми точками функции распределения. Хирота Тору**, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 6, 797—800 (японск.)

Путем анализа функции распределения плотности показано, что в системе, находящейся в поле тяжести, существует разделение на фазы, если производная функции распределения по хим. потенциалу в отсутствие поля имеет точку разрыва. По резюме автора

56638. **Ансамбли при постоянном давлении в статистической механике. Браун** (Constant pressure ensembles in statistical mechanics. Brown W. Byers), Molec. Phys., 1958, 1, № 1, 68—82 (англ.; рез. франц., нем.)

С целью вывода термодинамич. величин непосредственно как функций давления вводятся «собственно давление» (т. е. давление при данном собственном значении энергии) $P_n = -dE_n(V)/dV$, «собственно объем» как решение ур-ния $P = -dE_n(V_n)/dV_n$ и «собственно энтальпия» H_n согласно ф-ле $H_n(P) = E_n[V_n(P)] + PV_n(P)$. Поскольку V_n, вообще говоря, образуют дискретный набор, имеет смысл говорить о «квантовании объема». Связывая термодинамич. потенциал Гиббса G (T, P, N) с собственными величинами $\exp(-G/kT) = \sum_n \exp\{-H_n(P)/kT\}$ (1), автор получает зависимость G непосредственно от P. Другие термодинамич. величины как функции P получаются из G согласно известным термодинамич. соотношениям. На примере системы невзаимодействующих частиц, заключенных в некотором объеме, показано, что (1) приводит к тому же выражению для G, что и обычное вычисление на основе свободной энергии. Предлагаемый подход к термодинамике особенно удобен при рассмотрении систем, находящихся при постоянном давлении. Аналогичные представления использованы в применении к классич. системам; в этом случае сумма в (1) заменяется соответствующим интегралом, а H_n — гамильтонианом системы, находящейся под постоянным давлением. В качестве примеров рассмотрены неидеальный газ (теория Майера), одномерная система (совокупность частиц, расположенных на полупрямой), а также вириальное разложение и теория возмущений. Дан другой способ получения соотношения (1), более близкий методу Гуггенгейма (Guggenheim E. A., J. Chem. Phys., 1939, 7, 103). Из теории непосредственно следует, что сжимаемость всегда положительна.

А. Алмазов

56639. **О каноническом распределении Гиббса. Курт** (Über Gibbs' kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung. Kurth Rudolf), Z. Naturforsch., 1958, **13a**, № 1, 30—32 (нем.)

Обсуждается вопрос, почему канонич. распределение Гиббса $\omega(x) = \text{const.} \exp(-H(x)/\vartheta)$, хотя и имеет особую точку H = 0, не соответствующую физ. реальности, тем не менее приводит, по мнению автора, эмпирич. путем к правильным результатам. Автор находит объяснение в утверждении, что для произвольного распределения вероятности справедливо обобщенное больцмановское распределение, когда число степеней свободы достаточно велико.

А. Алмазов

56640. **Заметка о проблеме, касающейся парадокса Гиббса. Клейн** (Note on a problem concerning the Gibbs paradox. Klein Martin J.), Amer. J. Phys., 1958, 26, № 2, 80—81 (англ.)

Рассмотрен парадокс Гиббса для случая, когда идеальный газ смешивается с тем же идеальным газом, но с атомами, у которых ядра изомерны ядрам атомов первого газа, т. е. находятся в возбужденном метастабильном состоянии. Показано, что через промежуток времени, достаточно долгий по сравнению с временем жизни метастабильного состояния, происходит возрастание энтропии ΔS (всей системы: смеси газов и среды), большее чем ΔS смешения, которое «пропадает».

В. Апосов

56641. **Гидродинамическое и коллективное описание. Хусими, Нисияма** (Hydrodynamical and collective description. Husimi Kôdi, Nishiyama

Toshiyuki), Fortschr. Phys., 1958, 6, № 1-2, 16—29 (англ.)

Критический обзор. Содержание: теория Боголюбова для газа бозонов, оператор плотности и оператор скорости в квантовой механике, одномерная фермионная система, коллективное описание. Библ. 20 назв.

А. Алмазов

56642. **Об одной существенной ошибке при определении вириальных коэффициентов паров при низких давлениях. Уитло-Грей, Боттомли** (A significant error in the determination at low pressures of the virial coefficients of vapours. Whytlaw-Gray R., Bottomley G. A.), Nature, 1957, 180, № 4597, 1252 (англ.)

Указывается на необходимость учета адсорбции пара стеклом при определении вириальных коэф. паров.

В. Цукерман

56643. **Методы статистического расчета равновесий изотопного обмена в газовой фазе. Татевский В. М.,** Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 339—344. Дискус., 369—370

Метод расчета констант равновесия р-ций изотопного обмена, предложенный автором (Ж. физ. химии, 1951, 25, № 3, 261; Татевский В. М., Фрост А. В., Вестн. МГУ 1947, № 12, 113) и Бигеляйзеном и Майером (Bigeleisen I., Mayer M., J. Chem. Phys., 1947, 15, № 5, 261), обобщается на случай учета ангармоничности колебаний, взаимодействия колебаний и вращений и других поправочных членов. Обобщение излагается на примере молекулы типа асимметрич. волчка. Константа равновесия K_p изотопной р-ции $\nu_1 A + \nu_2 \bar{B} + \cdots \rightleftarrows \nu_1 \bar{A} + \nu_2 B + \cdots$ (A и $\bar{A}$, B и $\bar{B}$ — молекулы одинакового элементарного состава, содержащие различные изотопы) выражается в виде $K_p = \varphi^{\nu_1}_{\bar{A}A} \times \varphi^{\nu_2}_{B\bar{B}} \times \cdots$, где функция $\varphi_{\bar{A}A}$ представляет отношение сумм состояний молекул $\bar{A}$ и A с включением факторов нулевой энергии. При определении вида функции $\varphi_{\bar{A}A}$ учитываются разные электронные состояния молекулы $\bar{A}$ и A, ангармоничность колебаний и взаимодействие колебаний и вращений, причем используется выражение для вращательной суммы по состояниям, полученное ранее (Stripp K. E., Kirkwood I. G., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1131; РЖХим, 1956, 15532). Полученное выражение для $\varphi_{\bar{A}A}$ упрощается применением правила произведений Редлиха и Теллера при допущении, что это правило применено с достаточной точностью к неисправленным на ангармоничность наблюдаемым частотам и моментам инерции на нулевом колебательном уровне. В результате получаются выражения для $\varphi_{\bar{A}A}$ и K_p, позволяющие проанализировать влияние каждого колебания на величину функции $\varphi_{\bar{A}A}$ и K_p. Окончательное выражение для K_p дает возможность провести приближенный расчет K_p даже и в том случае, если из эксперимента известны только мол. постоянные одной пары изотопич. молекул (напр., A и B). Методы такой оценки кратко обсуждаются в конце статьи.

И. Годнев

56644. **Общая термодинамика ракетного топлива. Маго-Кюврю** (Thermodynamique générale des propergols. Magot-Cuvru P.), Matér. et techn. engins-fusées. et aviat. Paris, A. E. R. A., 1956, 1—14 (франц.)

Рассмотрена общая методика расчета равновесных составов продуктов сгорания ракетных топлив; даны ф-лы для вычисления их энтальпии, энтропии и расчета сгорания. Приводятся принципы построения 3-мерных диаграмм состав — энтальпия — энтропия.

Б. Анваер

56645. **Изменения энтропии при реакциях изомеризации. Гаскойн** (Entropy changes in isomerisations. Gascoigne R. M.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 876—881 (англ.)

Отмечается, что понятие «стабильный» изомер должно применяться в строгом термодинамич. смысле, т. е. определяться знаком ΔG р-ции изомеризации, а так как $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и часто $\Delta H > T\Delta S$, то о ΔG можно судить по ΔH, однако в ряде случаев $\Delta H < T\Delta S$. На основании литературных данных приведены значения ΔG, ΔH и $T\Delta S$ при 25° для ряда р-ций изомеризации; со значительным ΔS протекают р-ции изомеризации, связанные с 1) разрывом связи, 2) циклизацией, 3) сжатием или расширением цикла. Для высших парафинов при изомеризации типа 1 (напр., *н*-октан → 4 метилгептан) при 25° и для низших парафинов при т-рах выше 200° $T\Delta S > \Delta H$; аналогичное соотношение имеет место для кетоенольной изомеризации β-кетоэфиров. С небольшим ΔS протекают р-ции *цис-транс*-изомеризации, мутаротации и эпимеризации, миграции двойной связи и 1 : 2 миграции CH_3-группы. Рассматривается термодинамич. аспект р-ции циклич. перегруппировки при биосинтезе терпенов.

Н. Пацукова

56646. **О сопоставлении свойств вещества при двух значениях одного параметра в зависимости от значения другого параметра. Карапетьянц М. Х.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 12—16

Описан метод сравнительного расчета свойств газов и жидкостей, упомянутый ранее (РЖХим, 1956, 31897, 38947; 1957, 18444), для случаев, когда значение данного свойства G изучаемого в-ва зависит от двух параметров и условий Π′ и Π″, т. е. когда существует функциональная зависимость $f(G, \Pi', \Pi'') = 0$. Метод применим для приближенного расчета $P - V - T$-данных, теплоемкости, энтальпии, дроссель-эффекта, теплопроводности и других свойств, а также для вычисления свойств р-ров (растворимость, плотность, вязкость и др.). Приведен пример, иллюстрирующий применение метода для расчета теплоемкости сжатого водяного пара вплоть до кривой насыщения. Метод сравнительного расчета позволяет оценить величину теплоемкости сжатого водяного пара в области, не охваченной эксперим. данными.

А. Золотаревский

56647. **Теплоемкость натриево-вольфрамовых бронз в интервале 1,8—4,2° К. Вест, Гриффел, Смит** (Heat capacity of sodium tungsten bronzes from 1,8 to 4,2° K. Vest R. W., Griffel M., Smith J. F.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 293—296 (англ.)

В калориметре, описанном ранее (РЖХим, 1958, 38851), определена теплоемкость C (±0,3%) вольфрамовых бронз натрия в интервале 1,8—2° K (метавольфраматов натрия состава Na_xWO_3), обладающих электропроводностью металлов, при $x > 0{,}3$. Изучены соединения с x, равным 0,56; 0,65; 0,81; 0,89. Результаты обработаны методом наименьших квадратов и представлены в виде кривых $C / T - T^2$. Рассчитаны константа ур-ния электронной теплоемкости γ и дебаевская температура θ_D (°K). По ур-нию $\gamma = \pi^2 k^2 V_m N(\varepsilon_F)/3$ (где k — константа Больцмана, V_m — мол. объем, $N(\varepsilon_F)$ — плотность энергетич. состояния на единицу объема на уровне Ферми) вычислена $N(\varepsilon_F)$. Полученная кривая зависимости $N(\varepsilon)_F$ от конц-ии натрия в бронзах сопоставлена с ранее описанным (РЖХим, 1954, 49449 (Brown B. W., Banks E., Phys. Rev., 1951, 84, 609) максимумом электропроводности для бронз, у которых $x \approx 0{,}75$. Найдено, что термич. история образца не оказывает влияния на электронную часть теплоемкости, но в значительной степени определяет решеточную ее часть.

И. Соколова

56648. **Определение теплоемкости бутилацетата в критической точке.** **Максимов Я. С.** В сб.: Применение ультраакуст. к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 193—197

Экспериментально определена зависимость давления (p) насыщ. пара бутилацетата от т-ры (T) и вычислена величина dp/dT для крит. точки. Используя эксперим. данные, полученные для этилацетата, автор рассчитал на основании закона соответственных состояний скорости звука и плотности для бутилацетата в крит. точке. На основании найденных величин рассчитана теплоемкость бутилацетата при постоянном объеме в крит. точке, равная 64,5 *кал/моль.град*, близкая по порядку величины к теплоемкостям других ацетатов. Б. Кудрявцев

56649. **Состояние равновесия системы ильменит — $HCl(aq)$ — $TiCl_4$ — $FeCl_2$ — TiO_2(аморф.). Вильска** (The equilibrium state of the system ilmenite — HCl (aq) — $TiCl_4$ — $FeCl_2$ — TiO_2(amorph). Wilska Seppo), Soumen kem., 1956, **29**, № 11, B195—B199 (англ.)

Изучена растворимость ильменита (44,5% TiO_2, 39,4% Fe^{2+}, 8,84% Fe^{3+}) в соляной к-те различных конц-ий (10—36%) при 105—110°. Построены кривые в координатах: время воздействия к-ты — %% растворенного в-ва. По литературным данным (Perry J. H., Chemical engineer's handbook. 3rd. Ed., McGraw-Hill, 1950, 236; Selected values of chemical thermodynamic properties, National Bureau of Standards, Washington D. C., 1952, 22, 305) рассчитаны теплоты р-ции (ΔH^0_{298}): $TiO_2 \cdot FeO \rightleftarrows FeO + TiO_2$ (1); $FeO + 2HCl(aq) \rightleftarrows FeCl_2(HCl,aq) + H_2O$ (2); $TiO_2 + 4HCl(aq) \rightleftarrows TiCl_4 \cdot (HCl,aq) + 2H_2O$ (3); $FeO \cdot TiO2 + 6HCl(aq) \rightleftarrows FeCl_2 \cdot (HCl,aq) + TiCl_4(HCl,aq) + 3H_2O$ (4); равные соответственно (в *ккал*): 1/5,9; 2/—27,7; 3/8,4; 4/—19,3. В предположении, что для гетерог. р-ции активности твердого в-ва и р-ра постоянны и что ΔH^0 не зависит от т-ры в малом температурном интервале, рассчитана константа равновесия р-ции (4) $\lg K_{c,298} = -2,413$. Приближенные значения изменения стандартной свободной энергии р-ции (4) и стандартной свободной энергии образования $TiCl_4(HCl, aq)$ равны соответственно $\Delta G^0_{298} = 3,28$ *ккал* и $\Delta G_f = -195$ *ккал/моль*. Величины ΔG^0_{298} р-ций (2) и (3), равные соответственно — 20 *ккал* и 23 *ккал*, объясняют большую растворимость окиси железа в соляной к-те по сравнению с растворимостью двуокиси титана. Значительная начальная скорость растворения двуокиси титана в конц. HCl, по мнению автора, обусловлена образованием комплексного соединения H_2TiCl_6. И. Соколова

56650. **Реакции между гидразином, тиоциановой кислотой и оксосоединениями. IV. Теплоты сгорания и образования для некоторых соединений, родственных тиосемикарбазиду. Суннер** (Reactions between hydrazine, thiocyanic acid and oxo-compounds. IV. Heats of combustion and derived data for some compounds related to thiosemicarbazide. Sunner S.), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 10, 1766—1770 (англ.)

В калориметре, описанном ранее (Sunner S., Svensk Kem., Tidskr., 1946, 58, 71), измерены теплоты сгорания и теплоты растворения в H_2O и вычислены теплоты образования (*ккал/моль*) при 20° из C (графит), H_2 (газ), N_2 (газ) и S (ромбич.) следующих соединений (изолированных и в водных р-рах): N_2H_5SCN (I), ΔH(тв.) = 9,2 ± 0,7, ΔH(aq) = 17,1 ± 0,8; $NH_2NHCSNH_2$ (II), ΔH(тв.) = 5,7 ± 0,5; ΔH(aq) = 13,5 ± 0,7; $CH_3CH{=}NNHCSNH_2$ (III), ΔH(тв.) = 15,0 ± 0,2; $(CH_3)_2C{=}NNHCSNH_2$ (IV), ΔH(тв.) = 4,6 ± 0,8; $C_6H_{10}N_4S_2$ (V), ΔH(тв.) = 32,7 ± 1,7. На основе полученных данных рассмотрено равновесие **I** $\rightleftarrows$ **II** и вычислены энергии резонанса тиосемикарбазонов **III** и **IV**. Вычислены теплоты р-ций **I** с $(CH_3)_2CO$ и **I** с CH_3CHO с образованием **V**. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 60486. А. Золотаревский

56651. **Калориметрическое изучение термического разложения тригидратов окиси алюминия. Мишель** (Etude calorimétrique de la décomposition thermique des trihydrates d'alumine. Michel Max), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 1, 73—74 (франц.)

С помощью микрокалориметра Кальве измерена теплота дегидратации образцов гидраргиллита,— 16 *ккал* на моль H_2O и байерита — 15,5 *ккал* на моль H_2O в вакууме $\sim 10^{-2}$ *мм* рт. ст. при 230 и 210° соответственно. Конечное состояние характеризуется преимущественным содержанием ϱ-Al_2O_3 с небольшими примесями χ- и η-форм при полном отсутствии бёмита. Результаты проверены сравнением с теплотой гидратации в байерит при 35°, оказавшейся равной + 15 *ккал/моль* байерита, в хорошем согласии с пересчетом результатов при 210° на 35° Б. Анваер

56652. **Теплоты образования твердых растворов галогенидов щелочных металлов. Листер, Мейерс** (Heats of formation of some solid solutions of alkali halides. Lister M. W., Meyers N. F.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 2, 145—150 (англ.)

Определение теплот образования (ΔH) твердых р-ров галогенидов щел. металлов производилось с целью выяснения характера взаимодействия ионов в кристаллич. решетке твердого р-ра. ΔH измерены для систем NaBr (I) — KBr (II), NaJ (III) — KJ (IV), **I — III, II — IV**, NaCl (**V**) — KCl (**VI**) и **V — I** по разности теплоты растворения в воде твердых р-ров, полученных при совместном плавлении компонентов с последующим отжигом при 550—600° и закалкой, и теплоты растворения механич. смесей солей. Р-ция образования твердых р-ров эндотермична, ΔH(макс.) приходится на $\sim$ 50 мол.% каждой соли. Полученные эксперим. данные сравниваются с рассчитанными по теориям Вазаштерна и Хови (1) (Wasastjerna J. A., Soc. Scient. Fenn., Comment. Phys.-Math., 1949, XV, № 3; Hovi V., Ann. Acad. Scient. Fenn., Comment. Phys.-Math., 1950, XV, № 12) и Дархэма и Гаукинса (2) (Durham G. S., Hawkins J. A., J. Chem. Phys., 1951, 19, 149). При расчете ΔH по теории (1) авторы получили для систем **I — II** и **V — VI** впадины на кривых $\Delta H - x$ в области $\sim$50 мол.%, тогда как эксперим. кривая куполообразна. Полученный результат указывает на то, что степень упорядоченности в твердых р-рах ниже, чем следует из теории (1). Расчет ΔH по теории (2) для систем **I — III** и **II — IV** дает удовлетворительное совпадение с эксперим. данными до $\leqslant$ 50 мол.% йодида. В других системах с общим анионом вычисленные по теории (2) значения ΔH лежат ниже экспериментальных. Л. Резницкий

56653. **Теплоты гидрирования. Часть 2. Производные ацетилена. Флиткрофт, Скиннер** (Heats of hydrogenation. Part 2. Acetylene derivatives. Flitcroft T. L., Skinner H. A.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 1, 47—53 (англ.)

В калориметре, описанном ранее (часть 1, РЖХим, 1958, 3756) измерены при 25° теплоты гидрирования ацетиленовых производных в растворенных в этаноле или лед. уксусной к-те в присутствии восстановленной PdO в качестве катализатора. Измерены теплоты р-ций ($-\Delta H$, *ккал/моль*): $HOOC \cdot C{\equiv}C \cdot COOH \cdot 2H_2O$ (тв.) + $2H_2$(газ) $\rightarrow C_4H_6O_4$(тв.) + $2H_2O$(жидк.) (83,1 ± ± 1,2); $HOOC \cdot C{\equiv}C \cdot COOH$(тв.) + $2H_2$(газ) $\rightarrow C_4H_6O_4$ (тв.) (86,8 ± 1,1); $HC{\equiv}C \cdot COOCH_3$(жидк.) + $2H_2$(газ) $\rightarrow$ $\rightarrow CH_3CH_2COOCH_3$(жидк.) (79,1 ± 1,1); *н*-$C_3H_7 \cdot C{\equiv}C \cdot CONH_2$(тв.) + $2H_2$(газ) $\rightarrow$ *н*-$C_5H_{11}CONH_2$(тв.) (72,9 ± ± 0,8); *н*-$C_4H_9 \cdot C{\equiv}C \cdot C_2H_3$(жидк.) + $3H_2$(газ) $\rightarrow$ *н*-C_8H_{18} (жидк.) (93,4 ± 1,5); $C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot C_6H_5$(тв.) + $2H_2$(газ) $\rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$(тв.) (64,1±1,1); $C_6H_5 \cdot C{\equiv}CH$(жидк) +

$+ 2H_2$(газ) $\rightarrow C_6H_5CH_2CH_3$(жидк.) (70,7 ± 1,0); $C_6H_5 \cdot C \equiv$ $\equiv C \cdot COOH$(тв.) $+ 2H_2$(газ) $\rightarrow C_6H_5CH_2CH_2COOH$(тв.) (72,6 ± 1,1); $HC \equiv C \cdot CH_2COOH$(тв.) $+ 2H_2$(газ) $\rightarrow$ *н*-C_3H_7COOH(тв.) (72,4 ± 1,1); $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2COOH$ (тв.) $+ 2H_2$(газ) $\rightarrow$ *н*-C_4H_9COOH(тв.) (65,8 ± 1,2); *н*-$C_3H_7 \cdot C \equiv C \cdot COOCH_3$(жидк.) $+ 2H_2$(газ) $\rightarrow$ *н*-$C_5H_{11} \cdot$ $\cdot COOCH_3$(жидк.) 71,1 ± 1,2). А. Золотаревский

56654. **Теплоты плавления некоторых галогенидов (бромидов щелочных металлов). Блан** (Chaleurs de fusion de quelques halogénures (bromures alcalins). Blanc Madeleine), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 4, 570—571 (франц.)

Методом высокотемпературной криоскопии определены теплоты плавления LiBr (I), NaBr (II) и KBr (III). Для I T(пл.) = 819° К, ΔH(пл.) = 3095 *кал/моль*, S(пл.) = 3,77 энтр. ед. Для II T(пл.) = 1014° К, ΔH(пл.) = = 5520 *кал/моль*, S(пл.) = 5,44 энтр. ед. Для III T(пл.) = 1005° К, ΔH(пл.) = 5930 *кал/моль*, S(пл.) = = 5,90 энтр. ед. Энтропийный критерий для I (Darmois-Sutra, C. r. Acad. sci., 1951, **233**, 1027) близок к таковому для солей щелочно-земельных металлов.

Л. Резницкий

56655. **Термодинамическое исследование раствора азотнокислого свинца в расплавленном азотнокислом калии. Дусе, Жано** (Étude thermodynamique d'une solution de nitrate de plomb dans le nitrate de potassium fondu. Doucet Yves, Janot Christian), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1166—1169 (франц.)

Р-ры $Pb(NO_3)_2$ (I) в KNO_3 (II) исследованы криометрически (определение т-ры начала затвердевания). Теплота плавления II, полученная экстраполированием кривых понижения т-ры плавления к нулевой конц-ии I, равна 2,69 *ккал/моль*. Результаты измерения для мол. дроби I от 0,005 до эктектич. конц-ии (0,216) показывают, что эксперим. кривая лежит выше идеальной. Рассчитаны коэф. активности I и II; приведены выражения для избыточной свободной энергии и для энтальпии. Отрицательные отклонения от закона Рауля (коэф. активности < 1) при очень малой теплоте смешения объясняются изменением энтропии, связанной со значительным различием в объемах ионов Pb^{2+} (2,5 A^3) и K^+ (10 A^3). Б. А.

56656. **Изобарное равновесие между жидкостью и паром в многокомпонентных системах. Шапиро** (Równowaga izobaryczna między cieczą a parą w układach wieloskładnikowych. Szapiro Salomon), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 18, 3—22 (польск.; рез. русск., англ.)

Выведена система ур-ний, связывающих давление с составами жидкости и пара, находящимися в состоянии равновесия для многокомпонентных систем. Разработан аналитич. метод решения выведенной системы ур-ний относительно состава пара. Выведенные ур-ния проверены для следующих систем: 1) метил — этил — кетон — *н*-гептан — толуол, 2) ацетон — метанол — вода, 3) ацетон — хлороформ — метилизобутилкетон, 4) бензол — циклогексан — изопропанол.

Резюме автора

56657. **Измерение очень низких давлений паров с применением радиоактивных изотопов. Скрытая теплота сублимации дифенилртути. Карсон, Странкс, Уилмсхерст** (The measurement of vary low vapour pressures using radioactive isotopes. The latent heat of sublimation of mercury diphenyl. Carson A. S., Stranks D. R., Wilmshurst B. R.), Proc. Roy. Soc., 1958, **A244**, № 1236, 72—84 (англ.)

Эффузионным методом Кнудсена, видоизмененным для измерения кол-ва испарившегося радиоактивного в-ва по интенсивности излучения, измерено давление паров дифенилртути (I), меченной Hg^{203}, в интервале 15,80—30,02°. При 20,62° $p = 1,1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. (точность ±10%). Теплота сублимации равна 26,95 ± ± 0,2 *ккал/моль* при 25°. Подробно описано приготовление меченой I, установка и методика работы. Для радиоактивных изотопов ряда элементов с различными периодами полураспада рассчитан нижний предел p, который может быть определен этим методом (от 10^{-3} *мм* рт. ст. для Mg^{28} до 10^{-11} *мм* для Au^{198}). Показано, что применение статич. метода измерения p затруднено адсорбцией молекул на стенках камеры счетчика. Ю. Кесслер

56658. **Давление паров двуокиси германия. Симадзаки, Мацумото, Нива** (The vapor pressure of germanium dioxide. Shimazaki Eiichi, Matsumoto Noboru, Niwa Kichizo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 9, 969—971 (англ.)

На установке, описанной ранее (РЖХим, 1957, 22267), методом Кнудсена в интервале т-р 1040—1100°С определялось давление паров P двуокиси германия, диссоциирующей согласно ур-нию: GeO_2(к.) = GeO (газ) + $^1/_2O_2$(газ) (1), где GeO_2(к.) — кристаллич. двуокись германия гексагон. α-кварцевой структуры. Полученные данные представлены в виде ур-ния: $\lg P_{MM} = -25\,517/T + 16{,}245$ (2). По литературным данным (Kelley K. K., Bur. Mines Bulletin, 1949, 476) и на основании ур-ния (2) вычислено изменение энтальпии, свободной энергии и энтропии р-ции (1) для средней т-ры эксперимента T и для 298° К: $\Delta H_T = 116{,}7 \pm 0{,}2$ *ккал/моль*; $\Delta G_T = 34{,}0$ *ккал/моль*, $\Delta S_T = 61{,}1$ энтроп. ед., $\Delta H_{298} = 121{,}7 \pm 0{,}3$ *ккал/моль*; $\Delta G_{298} = 101{,}7$ *ккал/моль*; $\Delta S_{298} = 67{,}3$ энтроп. ед. Полученная авторами теплота р-ции (1) весьма близка к рассчитанной на основании литературных данных: 121,7 ± 0,3 и 122,0 *ккал* соответственно (РЖХим, 1956, 71116). Вычисленная стандартная энтропия твердой двуокиси германия $S_{298} = 10{,}8 \pm$ ± 1,0 энтр. ед. хорошо согласуется с величиной, рассчитанной другими авторами посредством интерполяции стандартных энтропий двуокисей кремния и олова (Bues W., von Wartenberg H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1951, 266, 281). И. Соколова

56659. **Конденсация и испарение ZnS и CdS в высоком вакууме. Нейхаус, Реттинг** (Zur Kondensation und Verdampfung von Zinksulfid und Kadmiumsulfid im Hochvakuum. Neuhaus A., Retting W.), Z. Elektrochem., 1958, **62**, № 1, 33—40 (нем.)

Измерены давления паров и коэф. конденсации NaCl, KCl, ZnS и CdS с помощью чувствительных весов, на чашку которых направлялись из печи пары в-ва при диаметре отверстия в печи 0,03 и 3,33 $мм^2$. В системе поддерживалось давление ~ 10^{-5} *мм* рт. ст. Данные для NaCl и KCl совпадают с литературными. Результаты, полученные для ZnS (775—1080°) и CdS (690—830) и приведенные в таблице и на графике $\lg P - 1/T$, отличаются от приведенных в литературе (Погорелый, Ж. физ. химии, 1948, **12**, 731), особенно в области высоких т-р. Отмечено наличие термич. диссоциации ZnS и CdS. А. Золотаревский

56660. **Физические свойства низших диалкилфосфитов. Пейдж, Пернелл** (Physical properties of the lower dialkyl hydrogen phosphites. Page F. M., Purnell J. H.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 621—623 (англ.)

Измерено давление паров диметил- (I), диэтил- (II), ди-*н*-пропил- (III) и ди-*н*-бутилфосфита (IV). Результаты выражены ур-нием $\lg p(мм) = A - B/T$, где A и B — константы, соответственно равные для I 7,439; 2,0226, II 7,174; 1,9885, III 7,062; 1,9911, IV 6,800; 1,9732. Вычислены скрытые теплоты и т-ры кипения при 1 *атм*. Проведены криоскопич. измерения р-ров I, II и III в бензоле. Отклонение от прямой понижения

точки замерзания ΔT в зависимости от мол. доли фосфита x найдено лишь для I и в меньшей мере у II, для которых предполагается в жидкой фазе ассоциация в димеры; высшие диалкилфосфиты в этих условиях мономерны. Данные $\Delta T - x$ для р-ров в камфоре для I, II и III укладываются на одну прямую. Сделан вывод, что при т-ре $> 150°$, а также в паровой фазе I и II также не ассоциированы. А. Золотаревский

56661. **Упругость паров моноэтаноламина и его углекислой соли. Бесков С. Д., Кочеткова Л. И., Голубева Р. М.**, Уч. зап. Моск. пед. ин-та, 1957, 90, 147—149

Давление пара моноэтаноламина (I) определено при 0°—28°. Измерения проводились динамич. методом с использованием азота в качестве газа-носителя. Приведены схемы лабораторной установки и методика расчета. На основании литературных данных по давлению пара I в интервале 64—170° вычислена скрытая теплота испарения I, равная 11 950 *кал/моль* (±3%). Предложено ур-ние, описывающее давление пара I в интервале 0°—171°: $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = $8{,}747 - 2{,}61 \cdot 10^3/T$. Построен график зависимости $\lg p$ от $1/T$. Измерено давление пара карбоната I при 23,5°: $p = 0{,}78$ *мм* рт. ст., оказавшееся меньшим, чем давление пара I (0,90 *мм* рт. ст.) С. Бык

56662. **Вычисление нормальных точек кипения, давлений паров и критических величин монохлорпарафинов. Томишка, Гануш** (Výpočet normálnich bodů varu, tensí par a kritických veličin monochlorparafinů. Tomiška Josef, Hanuš Zdeněk), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1014—1024 (чешск.) Collect. czechosl. chem. commun., 1958, **23**, № 2, 179—190 (нем., рез. русск.)

Авторы предложили эмпирич. соотношения. 1. Разности $T_2 - T_1$ нормальных точек кипения парафинов T_1 (°K), их первичных монохлорпроизводных T_2 (°K) для в-в с одинаковым числом атомов C практически одинаковы (отклонение $< 1°$). При этом, если x — число атомов углерода в молекуле, то (для давления 760 *мм* рт. ст.) $T_1 = 139{,}1 + 92{,}7\lg x + 234\lg^2 x - 1{,}86x$ (±0,3°); $T_2 = 120{,}5 - 67{,}2\lg x - 12{,}6\lg^2 x + 0{,}92x + T_1 - a$, причем для первичных хлорпарафинов $a = 0$, для вторичных $a = 10{,}6$ и для третичных $a = 14{,}3$. 2. Изомерные монохлорпроизводные данного парафина того же типа обладают приблизительно одинаковой точкой кипения (наибольшее отклонение 1,6°). 3. Точки кипения вторичных хлорпарафинов лежат приблизительно на 10,6° ниже, а третичных на 14,3° ниже, чем точки кипения первичных монохлорпроизводных того же парафина (отклонения у вторичных хлорпарафинов не более 2°, у третичных 7°). 4. Отношение точек кипения первичного хлорпроизводного (T_2) и нормального парафина (T_1) в пределах $C_5 - C_{20}$ линейно зависит от отношения мол. весов обоих в-в: $T_2/T_1 = 0{,}4647 + 0{,}5206\, M_2/M_1$. Для зависимости давления паров хлорпарафинов p *мм* рт. ст. от т-ры $T°_{2(p)}$ (°K) предложены ф-лы вида $T_{2(p)} = T_2 A + B/(C - \lg p)]$ и $\lg p = C - BT_2/(T_{2(p)} - AT_2)$; ($T°_2$ — норм. т-ра икпения, °K). Приведены значения констант A, B, C. Предложена ф-ла для вычисления крит. давления. Данные, собранные в 8 таблицах и представленные на двух графиках, показывают применимость предложенных ф-л. Otto Knessl

56663. **Давление паров и термодинамические свойства системы $RbF - ZrF_4$. Кантор, Ньютон, Греймс, Бланкеншип** (Vapor pressures and derived thermodynamic information for the system $RbF - ZrF_4$. Cantor S., Newton R. F., Grimes W. R., Blankenship F. F.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 96—99 (англ.)

Измерено давление паров чистого ZrF_4 (I) и над расплавами I с RbF (II) различного состава с использованием квазистатич. метода, описанного ранее (Rodebush W. H., Dixon A. L., Phys. Revs, 1925, **26**, 85). Исследовано 11 составов в области 35—100 мол.% I. В этой области II нелетуч по сравнению с I, поэтому парц. давление I принято равным общему давлению системы. Измерения проведены в области давл. 10—250 *мм* рт. ст. (710—1265°). Пар I был принят за мономерный. Найдено отрицательное отклонение от идеального закона, что обусловливается взаимодействием одновалентного и 4-валентного катионов и общим анионом в расплаве электролита. При 912° (т-ра плавления I) коэф. активности γ I как функция состава представлена в виде $\lg\gamma_{\rm I} = -N^2_{\rm II}\,(2{,}05 + 6{,}40 N_{\rm II})$, где N — мольная доля; применение ур-ния Гиббса—Дюгема дает $\gamma_{\rm II} = -N^2_{\rm I}(11{,}65 - 6{,}40 N_{\rm I})$. Значительное отрицательное отклонение от идеальности объясняется большой величиной избыточной парц. молярной энтропии растворения I. Использована качеств. модель для интерпретации результатов расчета значений энтропии и парц. мол. теплоты смешения. И. Васильева

56664. **Термодинамическое исследование системы ацетон-*н*-гептан и ацетон-*н*-нонан. Шефер, Ралль, Вирт-Линдеман** (Thermodynamische Untersuchungen an dem System Aceton-*n*-Heptan und Aceton-*n*-Nonan. Schäfer Kl., Rall W., Wirth-Lindemann F. C.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **14**, № 3-4, 197—207 (нем.)

Равновесие жидкость — пар бинарных систем ацетон (I) — *н*-гептан (II) и I — *н*-нонан исследовано в интервале 0—50°. Измерения производились динамич. методом в приборе циркуляционного типа. Приведены схема и описание прибора; излагается методика проведения опытов. Вычислены значения коэф. активности (γ) и проведена их корректировка при помощи вириальных коэф. Термодинамич. соответствие полученных данных проверено по Редлиху и Кистеру. Вычислена интегральная теплота растворения I в II; полученные значения сопоставлены с опубликованными эксперим. калориметрич. данными. Для обеих исследованных систем путем экстраполирования значений (γ) в область низких т-р построены кривые зависимости свободной мол. энтальпии смешения от состава, при соответствующих т-рах смешения. С. Бык

56665. **Вычисление равновесия жидкость — пар на основании вязкости жидкой фазы. Ванечек** (Výpočet rovnováhy kapalina — pára viskosity kapalné fáze. Vaněček Vojtěch), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 799—802 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1569—1573 (нем.; рез. русск.)

Исследована возможность вычисления констант ур-ния Ван-Лаара 3-го порядка для двойных жидких смесей из вязкости жидкой фазы, пользуясь соотношениями, полученными Эйрингом и др. (Roseveare W. E., Powell R. E., Eyring H. J. Appl. Phys., 1941, **12**, 669) для текучести и Рейком (РЖХим, 1956, 71109) для вязкости, на примере системы ацетон — хлороформ при 39° (а также на примере систем эфир — ацетон, $CCl_4 - C_6H_6$, $C_2H_5OH - C_6H_6$, $C_2H_2OH - H_2O$, CS_2 — ацетон). Для систем, содержащих по крайней мере один компонент 1-го или 2-го класса по классификации Эвеля (Ewell R. H., Hatrison J. M., Berg. L., Industr. and Engng Chem., 1944, **36**, 871), ни один из указанных выше методов расчета неприменим. Даже обратное вычисление вязкости на основании известных коэф. активности. оказывается невозможным. Для остальных систем выведенные ф-лы для констант A и B ур-ния Ван-Лаара дают лишь приближенные значения, независимо от того, насколько данная система отклоняется от идеального состояния. Даже в слу-

чаях, когда результаты вычисления вязкости удовлетворительны, обратное вычисление свободной энтальпии является неточным. Для определения коэф. активности на основании вязкости необходимо найти исходные соотношения, более точные, чем опубликованные. Karel Mayer

56666. К теории фазового перехода жидкого He^4. Гольдштейн (On the theory of the liquid He-4 phase transformation. Goldstein Louis), Ann. Phys. (USA), 1957, 2, № 3, 177—198 (англ.)

Показывается, что функция распределения идеального бозе-газа $f(\varepsilon, T, V)\,d\varepsilon = (V / \Gamma(3/2))\,(2\pi m / h^2)^{3/2}[\exp(\alpha + \varepsilon / kT) - 1]^{-1}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$ обладает следующими свойствами: $\lim_{T \to T_0} \Delta(\partial f / \partial T)_V = \lim_{T \to T_0} [(\partial f_+/\partial T)_V - (df_-/dT)_V] = 0$ (индекс — относится к двухфазной системе, индекс + к однофазной, T_0 означает т-ру бозе-конденсации), $[\Delta(\partial f / \partial V)_T]_{V=V_0} = 0$ и некоторыми другими. Вычислены также некоторые вторые производные. На основе этих результатов, данных о средней кинетич. энергии атомов He^4 и теплоемкости, связанной с кинетич. энергией, выводятся качественно некоторые свойства функции распределения атомов в пространстве импульсов. В частности, аномалии в поведении этой функции вблизи т-ры перехода связываются с фазовым переходом жидкого He^4. Получена также зависимость вязкости от т-ры вблизи точки перехода. Рассмотрено предположение о том, что фазовый переход в жидком He^4 — переход 3-го рода. В. Цукерман

56667. Температура превращения серого олова в белое. Рейнор, Смит (The transition temperature of the transition between grey and white tin. Raynor G. V., Smith R. W.), Proc. Roy. Soc., 1958, A244, № 1236, 101—109 (англ.)

Дилатометрическим методом исследовано превращение серого олова (α) в белое (β) на двух образцах, содержавших Sn 99,997% и примеси в образцах I и II соответственно: Pb 0,0005, 0,0012; Sb 0,0002, 0,0010; Fe 0,0020, 0,0002; As 0,0001, 0,0002; Cu —, 0,0002; Bi —, 0,0001%. Переход $\alpha \to \beta$ происходит у образца I в интервале 9,9—10,8°, у образца II — в интервале 13,0—13,6°. Активность образцов характеризовалась временем, необходимым для превращения $\alpha \to \beta$ на 40% при 30°. Для данного образца т-ра перехода (t_n) увеличивается с повышением его активности. Это указывает на то, что t_n зависит от энергии напряжения образующегося белого Sn. Добавки к образцу I Pb, Bi, Sb и Te в кол-ве 0,001—0,005 ат. % повышают его t_n; Zn и Al в этих же кол-вах оказывают мало влияния. Значительные добавки Zn, Al, Te и Ge снижают t_n образца I. Для объяснения полученных результатов рассмотрено изменение внутренних напряжений в различных условиях образования белого Sn. А. Золотаревский

56668. Полиморфизм $CaCO_3$. Китано (Kitano Yasushi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1346—1350 (японск.)

56669. Сравнительное изучение полиморфных превращений кристаллических йодмеркуратов серебра и меди. Жафре (Étude comparée des transformations polymorphiques des cristaux d'iodomercurate d'argent et d'iodomercurate cuivreux. Jaffray Jean), J. rech. Centre nat rech. scient., 1957, № 39, 125—130 (франц.)

Обобщение работ о фазовых превращениях HgJ_4Ag_2 и HgJ_4Cu_2, выполненных в Лаборатории термодинамики в Клермон-Ферране. Библ. 16 назв. Д. А.

56670. $\alpha - \beta$-превращение в кератине. Скертчли (The α—β-transformation in keratin. Skertchly A. R. B.), Nature, 1958, 181, № 4609, 639—640 (англ.)

Рентгенографическим методом исследовано $\alpha - \beta$-превращение в кератине. Р-ция протекает через образование промежуточной фазы β^*, менее упорядоченной, чем α- и β-фазы, по схеме $\alpha \rightleftarrows \beta^* \rightleftarrows \beta$. Группы —CONH— гидратируются с образованием водородных связей с молекулами воды. Различие в энтропии между α- и β-фазами невелико, различие в энергии составляет 1,45 *ккал/моль*. Дана оценка потенциальных барьеров превращения. А. Золотаревский

56671. Энтропия превращения гаусманита в шпинель. Ирани, Синха, Бисвас (Entropy of hausmannite to spinel transformation. Irani K. S., Sinha A. P. B., Biswas A. B.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 2, 270—271 (англ.)

Рассчитана энтропия перехода гаусманита из тетрагональной формы в кубическую типа шпинели при 1170° на основе представления (РЖФиз, 1958, 13141) о разупорядочении ориентации искаженных октаэдров, окружающих ионы Mn^{3+}. Учет этого процесса приводит к умножению обычной функции распределения для ионов Mn^{3+} на множитель $\gamma \exp(-2x_a W/kT)$, где $\gamma = x!/x_a!x_b!x_c!$ (x_a, x_b и x_c — числа ионов Mn^{3+}, продольная связь которых параллельна соответственно осям a, b и c кристалла; $x = x_a + x_b + x_c$), а W — возрастание энергии иона при повороте его продольной связи от направления c к направлению a или b (принято, что при частичной разупорядоченности $x_a = x_b \neq x_c$). Это дает (с использованием ф-лы Стирлинга) для возрастания энтропии при полном разупорядочении $\Delta S = k(x \ln x - 2x_a \ln_a - x_c \ln x_c)$. При сделанных предположениях ΔS должно быть несколько ниже 4,32 энтр. ед.; эксперим. значение равно $3,47 \pm 0,20$ энтр. ед. В. Урбах

56672. Переход SiO_2 в кристобалит в диатомовой земле. Накатани, Нисибата (Transition of SiO_2 in diatomaceous earth to cristobalite. Nakatani Tadashi, Nishibata Ken), Sci. Repts Kanazawa Univ., 1957, 5, № 2, 45—48 (англ.)

Обсуждены эксперим. данные о переходе SiO_2 в кристобалит, ранее полученные (РЖХим, 1958, 42414) при измерении электропроводности диатомовой земли. Зависимость между электропроводностью и пористостью диатомовой земли, нагретой при т-рах < 1100°, выражается простым ур-нием, выведенным из ур-ния Ландауэра (Landauer R., J. Appl. Phys., 1952, 23, 779). Образцы, прокаленные выше 1100°, этому ур-нию не подчиняются вследствие перехода SiO_2 в кристобалит. Эксперим. данные по термич. расширению образцов диатомовой земли, полученные на дифференциальном дилатометре, показывают, что для образцов, нагретых выше 1100°, коэф. термич. расширения резко меняется при 140—190°, что соответствует переходу $\alpha \to \beta$ кристобалита. Понижение т-ры перехода относительно чистого кристобалита (180—270°) объясняется примесями, содержащимися в диатомовой земле. Т. Шашкина

56673. Зависимость физических свойств от атомных размеров и атомного номера. Часть V. Точки кипения галогенидов. Сомаяджулу, Палит (Dependence of physical properties on atomic size and atomic number. Part V. Boiling points of halides. Somayajulu G. R., Palit Santi R.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4837—4844 (англ.)

Показана применимость ранее предложенных соотношений (РЖХим, 1957, 29869), связывающих величину внешней поверхности атомов галогенов (свободных или в молекуле) с т-рой кипения, для свободных галогенов и галогенидов типа RX, RX_2, RX_3 и RX_4, где R — атом или сложная атомная группа. Т-ры кипения в подобных рядах также линейно связаны между собой. Часть IV см. РЖХим, 1957, 71031. Н. Афонский

56674. **Фазовые переходы в твердых растворах гафната кальция в гафнате свинца. Крайник Н. Н.,** Ж. техн. физ., 1958, 28, № 3, 536—538

Синтезированы образцы ряда твердых р-ров (Pb, Ca)·HfO_3 и изучен температурный ход диэлектрич. проницаемости и тангенса угла диэлектрич. потерь этих образцов. Кроме двух фазовых переходов, имеющихся у чистого $PbHfO_3$, обнаружено два дополнительных превращения, природа которых может объясняться возникновением либо новых антисегнетоэлектрич. фаз, либо параэлектрич. фаз с искаженной за счет малых размеров ионов кальция структурой типа перовскита. Е. Банашек

56675. **Фазовые переходы в некоторых твердых растворах, содержащих цирконат свинца. Крайник Н. Н.,** Ж. техн. физ., 1958, 28, № 3, 525—535

Синтезированы образцы в-в, образующихся в системах на основе $PbZrO_3$ (I) : I — $PbNb_2O_6$ (II), I — $PbTa_2O_6$ (III), I — $SrZrO_3$ (IV), I — «$PbSnO_3$» (V). Исследованы температурный ход диэлектрич. проницаемости, тангенса угла потерь, относительного удлинения и зависимости поляризации от напряженности электрич. поля образцов нескольких составов. В твердых р-рах систем I — II и I — III возникает промежуточная сегнетоэлектрич. фаза. В твердых р-рах систем I — IV и I — V обнаружены соответственно 4 и 3 фазовых перехода между различными неполярными состояниями. Обсуждаются причины возникновения и природа различных фаз в твердых р-рах, образующихся на основе I. Резюме автора

56676. **Очистка зонной плавкой. Парр** (Zone refining. Parr N. L. Lect., Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem., 1957, № 3, 28 pp., ill.) (англ.)

Монография составлена по материалам лекции, прочитанной в Институте Iron and Steel в Лондоне 13 марта 1957 г. Представляет собой обзор эксперим. работ по получению некоторых в-в в сверхчистом состоянии методом зонной плавки. Приведены схемы установок и данные о достигнутой степени чистоты для 11 в.-в. Библ. 13 назв. Е. Банашек

56677. **Математическое рассмотрение типового процесса зонной плавки. Браун** (Mathematical theatment of a typical zone-melting process Braun G.), Philips Res. Repts, 1957, 12, № 5, 385—414 (англ.; рез. нем., франц.)

Выводятся ур-ния, описывающие процесс зонной плавки с целью однородного распределения растворенного в-ва, которое может быть летучим, в слитке. Описание процесса см. РЖМет, 1956, 11735; см. также РЖМет, 1956, 13459 В. Коган

56678. **Основы теории кристаллизации. Буша** (Základné vztahy teórie kryštalizácie. Buša Juraj), Strojnoelektrotechn. časop., 1955, 6, № 3, 143—149 (словацк.)

См. РЖХим, 1957, 11161.

56679. **Роль естественной конвекции при зонном плавлении. Абэ** (Abe Toshio), Нихон киндзоку гаккайси, Nippon kinzoku gakkai-si, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 10, 611—614 (японск.; рез. англ.)

На распределение мельчайших примесей в расплавленном металле вблизи поверхности раздела твердой фазы и расплава, определяющее конц-ию примесей в затвердевшем металле, могут значительно влиять конвекционные токи в расплаве. Вагнер (РЖМет, 1956, 7824) объясняет появление последних разностью локальных конц-ий в расплаве. Однако в случае обычного зонного плавления следует ожидать, что естественная конвекция, вызванная локальной разностью т-р, будет преобладать. Основываясь на модели естественных конвекционных токов, обусловленных температурн. градиентом, автор определяет эффектив. коэф. распределения, как функцию скорости затвердевания и расстояния от свободной поверхности. Результаты расчетов хорошо согласуются с эксперим. данными. Из резюме автора

56680. **О структуре некоторых термодинамических функций и критической скорости влажного пара при криволинейных поверхностях раздела между фазами. Вайсман М. Д.,** Ж. техн. физ., 1958, 28, № 2, 333—344

Рассматривается влияние капиллярных явлений на структуру и значения термодинамич. функций системы жидкость — пар. Выводятся также выражения крит. скорости парового потока, несущего взвешенные в нем капли жидкости. Влияние поверхностных явлений начинает сказываться на величине крит. скорости паров жидкости при измельчении жидкой фазы до капель радиуса $\sim 10^{-2}$ μ. Л. Громов

56681. **Определение линейной скорости роста и растворения дисперсных фаз. Спектор А. Г.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 12, 1455—1458

Предложен метод вычисления линейной скорости роста частиц $\lambda(x)$ в полидисперсной системе из результатов определений распределения частиц по размерам в начале процесса и по истечении некоторого времени $\Delta\tau$: $\lambda(x) = \delta/2n(\Delta N_x/\Delta\tau)$, где δ — интервал распределения, n — среднее число частиц данной фракции, ΔN_x — увеличение общего числа частиц, имеющих линейный размер, превышающий x, за время $\Delta\tau$. Метод применен для определения скорости роста (или растворения) цементитных частиц при отпуске углеродистой стали. М. Баранаев

56682. **О скорости зарождения центров новой фазы в однокомпонентных системах. Любов Б. Я., Ройтбурд А. Д.,** Сб. тр. Ин-та металловед. и физ. металлов Центр. н.-и. ин-та черной металлургии, 1958, 5, 91—123

Теоретически рассмотрен нестационарный процесс зарождения (З). При постоянной т-ре скорость З можно считать не зависящей от времени и вычислять по ф-ле $J_{ст} = K_1 e - \Delta\Phi K/RT - u/RT$ только по истечении некоторого времени с начала изотермич. выдержки, времени нестационарности (ВН). На основании решения кинетич. ур-ния, описывающего нестационарный процесс З, дается оценка ВН при фазовых превращениях в однокомпонентных системах. Выводы общей теории применимы к исследованию превращений в твердом состоянии, происходящих без изменения хим. состава фаз. ВН $< 10^{-7}$—10^{-10} сек. для процессов с малой энергией активации (ЭА) (мартенситное превращение), но может быть значительно (соизмеримо со временем полного превращения) для процессов с ЭА, близким к ЭА самодиффузии (нормальные полиморфные превращения). Поэтому процесс З при мартенситном превращении может рассматриваться как стационарный. Применение стационарного выражения для скорости З в случае нормального полиморфного превращения может привести к существенным ошибкам и требует предварительной оценки ВН. Л. Вульф

56683. **Механизм зародышеобразования при кристаллизации воды. Зенгер** (The mechanism of ice-forming nucleability. Sänger R.), Bull. Observ. Puy-de-Dôme, 1957, № 3, 75—82 (англ.; рез. франц.)

Обзорная статья по механизму зародышеобразования (З) при кристаллизации воды. Несмотря на противоречивость указаний отдельных работ, автор приходит к следующим выводам. 1. Необходимо полагать, что атомы на поверхности активного зародышеобразователя располагаются геометрически подобно по отношению к атомам O кристаллич. льда. 2. Если нижний температурный предел, при котором вода кристаллизуется самопроизвольно (без добавок инородных

в-в), является высоким, то природа удерживающих сил должна по возможности соответствовать силам кристаллич. решетки льда. 3. Следует ожидать, что активные зародышеобразователи должны обладать очень низкой степенью растворимости, а гигроскопич. природа в-ва должна препятствовать проявлению его способности к зародышеобразованию. 4. Двойные хим. соединения, являющиеся активными зародышеобразователями с относит. высоким температурным пределом, обладают заметной полярностью. 5. Способность к З является, в основном, свойством поверхности, поэтому хемосорбционные и адсорбционные процессы играют доминирующую роль; З может быть снижено или вызвано хемосорбцией. М. Подоба

56684. **Данные исследований некоторых физико-химических свойств частиц йодидов, являющихся льдообразующими ядрами. Малкина А. Д.**, Тр. Центр. аэрол. обсерв., 1957, вып. 22, 117—124

Электронно-микроскопическое исследование частиц аэрозолей йодидов Ag, Pb и Cd подтвердило важность сходства кристаллографич. структуры льдообразующих реагентов и льда, а также показало, что частицы аэрозолей йодистого Pb и других не менее растворимых в воде в-в при действии капельной влаги могут изменять свою форму и отчасти терять свои льдообразующие свойства. Хим. и электронографич. исследования указанных аэрозолей, полученных возгонкой порошкообразных йодидов при 500—900°, а также при сгорании угольных брикетов, содержащих эти йодиды, дали некоторые новые сведения о составе частиц аэрозолей. При возгонке йодистого серебра часть образующегося аэрозоля не совпадает по составу с исходным йодидом и не активна в отношении льдообразования. Потери составляют 10—15%. М. Баранаев

56685. **Исследование физико-химических свойств частиц йодидов, являющихся ледообразующими ядрами. Малкина А. Д.**, Метеорол. и гидрология, 1958, № 1, 32—33

См. пред. реф.

56686. **Мартенситные превращения. Билби, Кристиан** (Martensitic transformations. Bilby B., Christian J. W.), Sympos. mechanism phase transform. metals, 1955, London, (1955), 121—172 (англ.)

Обзор работ по кинетике и кристаллографии превращений мартенситного типа в различных сплавах. Предложено определение мартенситного превращения (МП), общее для всех наблюдаемых случаев. Критически рассмотрены различные кристаллографич. теории МП. Обсуждаются процессы образования зародышей с учетом напряжений и возможная роль дислокаций в этих процессах. Библ. 166 назв.

А. Ройтбурд

56687. **О соосаждении микроколичеств вещества с кристаллическими осадками. Гребенщикова В. И.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 20—24

Краткий обзор состояния изучения явления соосаждения микроколичеств в-ва с кристаллич. осадками. Указывается на необходимость комплексного изучения явлений соосаждения физ. и хим. методами с целью создания колич. теории построения решетки смешанных кристаллов. Л. Громов

56688. **Характер роста кристаллов гидраргиллита в процессе декомпозиции алюминатных растворов. Кузнецов С. И.**, Цветн. металлы, 1956, № 11, 59—63

Электронно-микроскопич. исследование роста кристаллов гидраргиллита показало, что при небольших кол-вах затравки кристаллы растут в виде дендритов, обломки которых представляют собой мелкие неоседающие частицы, остающиеся в маточном р-ре, который затем может служить затравкой кристаллизации. Предложено объяснение причин и условий образования дендритов. М. Баранаев

56689. **Одномерные многокомпонентные смеси. Лонге-Хигинс** (One-dimensional multicomponent mixtures. Longuet-Higgins H. C.), Molec. Phys., 1958, 1, № 1, 83—90 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассматривается многокомпонентная система (жидкость), в которой потенциал взаимодействия есть сумма парных потенциалов и расстояние между частицами произвольно. Если $u_{ij}(r)$ — потенциал парного взаимодействия, $\eta_{ij}(T,P) = \int_0^\infty \exp\{-[u_{ij}(r) + Pr]/kT\}$, то в приближении ближайших соседей ур-ние состояния имеет вид $\mathrm{Det}[\lambda_i\eta_{ij} - \delta_{ij}] = 0$, где λ_i связано с хим. потенциалом i-го в-ва соотношением $\mu_i = kT\ln\lambda_i$. Одномерный р-р является идеальным тогда и только тогда, когда ранг матрицы (η_{ij}) равен единице. Найдено выражение для избыточной (по сравнению с соответствующей величиной для идеального р-ра) свободной энергии приблизительно идеального р-ра. А. Алмазов

56690. **Параметры растворимости и их приложения. Колон** (Le paramètre de solubilité et ses applications. Colomb Pierre), Chem. Rundschau, 1958, 11, № 5, 103—104 (франц.)

Популярная статья.

56691. **Растворимость и изменение объемов при смешении в системе перфтор-*н*-гексан — *н*-гексан. Бедфорд, Данлап** (Solubilities and volume changes attending mixing for the system: perfluoro-*n*-hexane — *n*-hexane. Bedford Ray G., Dunlap Robert D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 282—285 (англ.)

В бинарной системе перфтор-*н*-гексан — *н*-гексан исследована взаимная растворимость и определены изменения объемов при смешении при 25—55°. Плотность обезгаженных жидких смесей определялась по описанной ранее (РЖХим, 1958, 42528) методике в герметизированном дилатометре. Т-ра появления двух фаз в смесях различного состава определялась с воспроизводимостью 0,02°. Изменение объема при смешении (Δv) вычислялось по ур-нию, детально рассмотренному ранее (Scatchard G., Chem. Revs, 1949, 44, 7): $\Delta v = x_1 \cdot x_2[A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2]$, где A_0, A_1 и A_2 — константы. Вычисленные и опытные значения Δv удовлетворительно совпадают. Крит. т-ра р-ра равна 22,65° при мол. доле *н*-C_6F_{14}, равной 0,370. Разница параметров растворимости, вычисленная из ур-ния Гильдебранда, $(\delta_2 - \delta_1) = 2{,}64$. При т-рах, на 4—5° выше крит. т-р растворения смесей, продолжает существовать сильная опалесценция р-ра. Величина Δv изменяется от 2,9% при 25° до 3,7% при 55°. С. Бык

56692. **Растворимость электролитов. I. Представление и корреляция данных растворимости в многокомпонентных системах. Эрдёш** (Rozpustnost elektrolytu. I. Presentace a korelace rozpustnostních dat v polykomponentních systémech. Erdös Emerich), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1632—1640 (чешск.)

Выработан метод для простого алгебраич. выражения растворимости сильных электролитов в многокомпонентных системах. На примере тройных систем $NaCl - KCl - H_2O$, $NaCl - MgCl_2 - H_2O$ и $KCl - MgCl_2 - H_2O$ показывается применение метода для представления эксперим. данных, а на 4-компонентной системе $NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$ — его применение для предвидения растворимости в системах с большим числом компонентов на основании данных о системах с меньшим числом компонентов. Метод является общим и не предполагает каких-либо эмпирич. правил или спец. теории электролитов. М. Ryba

56693. **Диаграммы растворимости в двухкомпонентных системах, образующих пересыщенные растворы. Ахумов Е. И.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 456—463

Рассмотрены общие теоретич. закономерности в идеальных двухкомпонентных системах, образующих пересыщ. р-ры. В предположении, что равновесные кривые растворимости *A* и *B* компонентов А и В и кривые второй растворимости (Ахумов Е. И., Розен Б. Я., Докл. АН СССР, 1952, **85**, 363) *a* и *b* описываются ур-нием Шредера — Ле-Шателье, выведены ур-ния для расчета эвтектич. состава и т-ры для эвтектик *AB*, *Ab*, *aB* и *ab*. Получены выражения для переохлаждения р-ра в функции конц-ии и пересыщения р-ра в функции т-ры. Установлено наличие линейных зависимостей между обратными значениями абс. т-р насыщения и кристаллизации при переохлаждении (при данной конц-ии) и между логарифмами конц-ий насыщ. и пересыщ. р-ра (при данной т-ре). Выведена зависимость координат точек пересечения кривых *A* и *a* и *B* и *b* (предел существования пересыщ. р-ров) от т-р и теплот плавления компонентов. Ю. Кесслер

56694. **Кинетика расслаивания жидкостей в системах с верхними критическими точками. Крупаткин И. Л., Тодоров И. А.,** Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 20—27

Изучена кинетика расслаивания жидкостей в системе *n*-нитрофенол — вода со стабильным расслаиванием. Показано, что закономерности кинетики подтверждают ранее выдвинутую теорию механизма расслаивания жидкостей. Изучена кинетика расслаивания жидкостей в системе салициловая к-та — вода с метастабильным расслаиванием. Показано, что кинетика метастабильного расслаивания имеет те же закономерности, что и стабильное расслаивание. Последнее свидетельствует об аналогичном механизме стабильного и метастабильного расслаивания, а следовательно, о полной применимости теории механизма расслаивания жидкостей к метастабильному равновесию между жидкими фазами. Резюме авторов

56695. **Работы Н. С. Курнакова и его учеников по теории диаграмм состояния и значение их для неорганической химии. Михеева В. И.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 562—570. Дискус., 601—606

Обзор. Библ. 45 назв.

56696. **Диаграмма состояния как выражение межатомного взаимодействия. Агеев Н. В.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 557—561. Дискус., 601—606

Межатомное взаимодействие, зависящее от положения атомов в периодической системе Д. И. Менделеева, определяющее образование определенных хим. соединений, фаз переменного состава (дальтонидных и бертоллидных) и твердых р-ров, влияет на общий строй диаграммы состояния системы и на колич. взаимоотношения фаз. Резюме автора

56697. **Достижения и перспективы в области изучения диаграмм состояния металлических систем. Иванов О. С.,** Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 3, 585—600. Дискус., 601—606

Задачами исследователей по изучению диаграмм состояния (ДС) металлич. систем являются: 1) усовершенствование термодинамич. расчета ДС, 2) установление зависимости ДС от хим. природы компонентов, 3) расширение исследований по построению ДС с Ti, Cr, Ge, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Th, U, Pu, 4) развитие методики исследований при 2000—3000° и высоких давлениях. Д. Агеева

56698. **О диаграмме состояния системы Sb — Zn в неравновесных условиях. Угай Я. А.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 678—682. Дискус., 683—684

Получены кривые нагревания спрессованных смесей порошков (30—50 μ) цинка и сурьмы. На всех термограммах наблюдался пик при 365—367°, относящийся к соединению ZnSb. Построен ликвидус неравновесной диаграммы состояния Zn — Sb, где ZnSb характеризуется открытым максимумом при 567°, тогда как на равновесной диаграмме это соединение инконгруэнтно плавится при 546° (Takei T., Sci., Rep. Tôhoku Univ., 1927, **16**, 1031). В неравновесных условиях отсутствует эвтектика Zn_3Sb_2 + Zn. Вторая серия опытов, проводившихся на литых образцах, дала совпадающие результаты. Д. Агеева

56699. **Исследование диаграммы состояния системы Bi — Te. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф.,** Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 3, 659—667. Дискус., 683—684

Образцы, приготовленные сплавлением Bi с Te в эвакуированных кварцевых ампулах, отжигались от 2 до 7 месяцев. Проводились дифференциальный термич. и рентгеновский анализы и измерения электропроводности и термо-э.д.с. В системе Bi — Te найдены, кроме соединения Bi_2Te_3, следующие фазы: $Bi_{14}Te_6$ (хеллеит). Bi_2Te с протяженностью твердых р-ров 22,5—26% Te, твердые р-ры 34—42,5% Te. Все эти фазы образуются по перетектич. р-циям при т-рах 312, 420 и 540° соответственно. Bi_2Te растворяет ~1% Te. Д. Агеева

56700. **Диаграммы состояния сплавов лантана с церием и лантана с кальцием. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 756—762. Дискус., 776

Методами термич. анализа, микроструктуры, твердости и электросопротивления построены диаграммы состояния La с Ce и La с Ca. La и Ce взаимно растворяются как в жидком, так и в твердом состояниях и образуют диаграмму с неограниченной растворимостью. В системе La — Ca наблюдается большая область расслоения в жидком состоянии, простирающаяся при монотектич. т-ре 760—765° от 12—15 до 90% Ca. Растворимость La в Ca и Ca в La при эвтектич. т-ре 705° не превышает 3—5%. Резюме авторов

56701. **Диаграммы состояния и свойства сплавов галлия и таллия. Савицкий Е. М., Барон В. В., Тылкина М. А.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 763—775. Дискус., 776

Термическим анализом и изучением микроструктуры, электропроводности и твердости сплавов исследованы системы Ga — Si, Ga — Ge, Ga — Sb, Mg — Ga, Ga — Cu от 15 до 85 вес. % Ga, Tl — Ge и La — Tl от 41,8 до 90% Tl. Исследована пластичность и прочность сплавов Ga — Sb, Mg — Ga, Ga — Cu. Tl с Si не образуют жидких р-ров.

56702. **Квазибинарный разрез GaSb — InSb системы галлий — индий — сурьма. Горшков И. Е., Горюнова Н. А.,** Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 3, 668—672. Дискус., 683—684

Проведены термич., рентгеновский и микроструктурный анализы сплавов разреза GaSb — InSb. Линия солидуса уточнялась снятием кривых нагревания с гомогенизированных образцов. Обнаружен непрерывный ряд твердых р-ров. Д. Агеева

56703. **Исследования систем V — B, Nb — B, V — B — Si и Ta — B — Si. Куделька, Новотный, Финдейзен** (Untersuchungen in den Systemen: V — B, Nb — B, V — B — Si und Ta — B — Si. Kudielka H., Nowotny H., Findeisen G.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1048—1055 (нем.)

Рентгенографически исследованы структуры боридов V и Nb. Образцы изготавливались горячим прессованием с последующим отжигом в Ar 12 час. при 1600° в случае системы V — B и 12 час. при 2000° в случае системы Nb — B. Образцы для сечения $V_{(5)}B_{(3)}$ + + V_5Si_3, а также сплав $Ta_{(5)}B_{(3)}$ готовились холодным прессованием и спеканием в Ar в течение 24 час. при 1450°. Образцы для сечения Ta_2Si — Ta_2B спекались в водороде в течение 12 час. при 1900°. Для всех сплавов снимались дебаеграммы в излучении CrKα. Идентифицирована новая фаза примерного состава

V_2B, изоморфная Nb_2B и Ta_2B. Обнаруженная ранее (Andersson L. H., Kiessling R., Acta chem. scand., 1950, 4, 160) в системе Nb — B фаза β′ оказалась соединением NbO. В тройной системе V — B — Si, аналогично системе Mo — B — Si, обнаружена фаза $V_5(Si_{1/2}, B_{1/2})_3$ типа *T*2 с постоянными решетки *a* 5,80 и *c* 10,77 kX (*c* : *a* = 1,858). Та же структура появляется при добавке 20 мол. % Ta_2Si к Ta_2B. В сечении $Ta_2Si — Ta_2B$ имеет место небольшая взаимная растворимость обеих фаз. Проведено сравнение областей стабильности *T*1-, *T*2- и *D*8₈-фаз, образованных B и Si с металлами IVa-, V-a и VIa-групп. Д. Белащенко

56704. Метастабильные фазы в сплавах титана с переходными элементами. Багаряцкий Ю. А., Тагунова Т. В., Носова Г. И., Сб. тр. Ин-та металловед. и физ. металлов Центр. н.-и. ин-та черной металлургии, 1958, 5, 210—234

Показано, что в сплавах Ti с переходными металлами, Cr, Mn, Fe, Co, V, Mo, W при обычной т-ре возможно существование нескольких метастабильных фаз (МФ). МФ α′ отличается от стабильной фазы (СФ) α лишь пересыщением вторым элементом; она образуется из высокотемпературной β-фазы путем превращения мартенситного типа. Наблюдаются МФ с кристаллич. структурой, отличной от структуры СФ: α″-фаза с ромбич. решеткой и ω-фаза, низкотемпературная модификация β-фазы, возникающая как бездиффузионным путем, так и в процессе отпуска β-фазы. Все три МФ, образующиеся из β-фазы при закалке,— α′, α″ и ω — не требуют для своего образования перемещений атомов, превышающих межатомные расстояния, и являются мартенситными фазами. Л. Вульф

56705. Исследование системы золото — серебро — платина. Новикова О. А., Рудницкий А. А., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 729—749. Дискус., 776

Методами термич. анализа и микроструктурным исследована система Au — Ag — Pt, изучены электросопротивление, термо-э. д. с., прочность и пластичность сплавов, отожженных и закаленных с 900 и 600°. Промежуточные фазы в системе отсутствуют. По моновариантной перитектич. р-ции образуется тройной α-твердый р-р, при повышении конц-ии Pt > > 10% появляется вторая фаза β-твердый р-р. О. Г.

56706. Исследование сплавов тройной системы никель — алюминий — вольфрам. Будберг П. Б., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 694—698. Дискус., 722—728

Исследованы сплавы тройной системы никель — алюминий — вольфрам с содержанием алюминия до 30% и вольфрама до 60%. Показана возможность триангуляции системы Ni — Al — W по разрезу NiAl — W с выделением вторичной тройной системы Ni — NiAl — W. Методом термич. анализа построена часть диаграммы плавкости двойной системы NiAl — W и показан эвтектич. характер их взаимодействия с образованием ограниченного твердого р-ра W в NiAl. Микроструктурным методом определены границы фазовых областей в исследованной части системы в зависимости от т-ры. Построены изотермич. разрезы системы при 1200; 1000 и 800°. Резюме автора

56707. Система алюминий — магний — железо — кремний. Гульдин И. Т., Докукина Н. В., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 799—814. Дискус., 815—839

Изучено сечение $Al_3Mg_2 — Al_3Fe — Mg_2Si$ четверной системы Al — Mg — Si — Fe. Проведен термич. анализ, простой и дифференциальный, 20 сплавов этого разреза, изучена их микроструктура. Сделаны выводы применительно к процессу рафинирования алюминия магнием в присутствии Zn и Mn. Д. Агеева

56708. Исследование диаграммы фазового равновесия системы Co — Cr — Ti. Лившиц Б. Г., Хорин Я. Д., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 685—693. Дискус., 722—728

Методами микроскопич., рентгеноструктурным и микротвердости исследован кобальтовый угол системы Co — Cr — Ti до 55% Cr и 45% Ti. Построены диаграммы фазового равновесия при т-рах 750, 900 и 1050°. Найдено тройное соединение приблизительного состава Co_4Cr_2Ti. Установлено, что Co_2Ti может растворять 30—35% Cr, образуя фазу Лавеса $(Co, Cr)_2Ti$. Д. Агеева

56709. Тройная система железо — фосфор — цирконий. Фогель, Доббенер (Über das Dreistoffsystem Eisen — Phosphor — Zirkon. Vogel Rudolf, Dobbener Raimond), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, № 2, 129—138 (нем.)

Исследование проводилось методами термич., хим. и металлографич. анализов. Изучались сплавы области Fe-FeP-ZrP₂-Zr. Найдены новые соединения: FeZrP и Fe_4ZrP_2, образующиеся с большим выделением тепла, с твердостью 1150 и 1080 *кг/мм²* соответственно. В исследованной области имеется 5 тройных перитектич. и 7 тройных эвтектич. р-ций. Твердые р-ры образуются только на основе Fe и Zr. Л. Вульф

56710. Исследование двойных систем $Ni_3Ti — Ni_3Ta$; $Ni_3Ti — Ni_3Nb$. Корнилов И. И., Пылаева Е. Н., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 673—677. Дискус., 683—684

Сплавы двух металлич. соединений исследованы методами термич. анализа, микроструктуры и определения электросопротивления, твердости и уд. веса. Сплавы соединений Ni_3Ti с Ni_3Ta и Ni_3Nb с Ni_3Ti представляют собой непрерывные ряды твердых р-ров. О. Г.

56711. Термогравиметрическое исследование некоторых соединений плутония. Досон, Эллиотт (The thermogravimetry of some plutonium compounds. Dawson J. K., Elliott R. M., Miss. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R1207, 8 pp., ill.) (англ.)

Термогравиметрическим методом исследованы PuF_3 (I), PuF_4 (II), $Pu(SO_4)_2$ (III), $Pu(JO_3)_4$ (IV), $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (V) и $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (VI). Описана конструкция весов с кварцевой пружиной, приведены термогравиметрич. кривые. Результаты исследования: I, приготовленный действием HF на PuO_2, в атмосфере влажного воздуха устойчив до 300°; из водн. р-ров осаждается в виде $4PuF_3 \cdot 3H_2O$. Процесс обезвоживания этой соли идет необратимо; I, полученный при прокаливании, воды не поглощает. II устойчив в атмосфере влажного воздуха, выше 300° быстро переходит в PuO_2. III получается при выпаривании нитрата Pu с конц. H_2SO_4. Р-ция может быть использована для весового определения Pu. При нагревании выше 650° III быстро переходит в PuO_2. IV из водн. р-ров в виде индивидуального соединения не осаждается. V осаждается из водн. р-ров; при нагревании неустойчив. Конечный продукт разложения V, обладающий постоянным весом, получен при т-рах более низких, чем та, при которой образуется PuO_2. VI получен из водн. р-ров, при нагревании переходит в дигидрат и безводн. соль; окислы, в которых валентность Pu была бы ниже, чем в PuO_2, не получены. Е. Банашек

56712. Диаграмма плавкости трех разрезов четверной системы NaF — AlF₃ — CaF₂ — BaF₂. Гуськов В. М., Иванов А. И., Пашкевич Л. А., Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 251—273

Методами записи кривых охлаждения с визуальными отсчетами и частично кристаллооптическим изучены 3 разреза системы NaF — AlF_3 — CaF_2 — BaF_2 при постоянном содержании 22, 27 и 32 вес. %. BaF_2. Не-

следование проводилось в интервале 450—1000°. Скорость охлаждения при 450° 5 град/мин и при 1000° 20 град/мин. Построены 3 диаграммы плавкости, включающие каждая 5 полей первичной кристаллизации. В поле I кристаллизуется криолит, во II — фаза X (по-видимому, $AlF_3 \cdot BaF_2$) со светопреломлением N_g 1,410—1,415, в III кристаллизуются несколько фаз с различным светопреломлением. В поле IV найдена фаза со светопреломлением > 1,360 и < 1,405. Поле V из-за сильной летучести AlF_3 полностью не исследовано. Найдены 6 тройных эвтектич. точек: 1) 22 BaF_2, 43,2 AlF_3, 20,6 NaF, 14,2 CaF_2, 652°; 2) 22 BaF_2, 46,3 AlF_3, 10,5 NaF, 21,2 CaF_2, 660°; 3) 27,0 BaF_2, 38,2 AlF_3, 19,0 NaF, 15,8 CaF_2, 620°; 4) 27,0 BaF_2, 42,0 AlF_3, 4,9 NaF, 26,1 CaF_2, 685°; 5) 32,0 BaF_2, 32,0 AlF_3, 17,0 NaF, 19,0 CaF_2, 660°; 6) 32,0 BaF_2, 39,7 AlF_3, 7,6 NaF, 20,7 CaF_2, 678°. И. Верещетина

56713. **Дифференциальная термограмма обжига пирита.** Орри (Sur la courbe thermodifférentielle du grillage de la pyrite. Orrit Jean), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 9, 1431—1434 (франц.)

Был проведен дифференциальный термич. анализ образцов пирита (60—70 *мг*) при скорости нагрева 10 град/мин с пропусканием воздуха в кол-ве 2—3 *мл/сек* через образец. Обнаружен эндотермич. эффект при 450°, отвечающий образованию защитного слоя окислов на поверхности зерен. Пирротит образуется при более высоких т-рах и тут же окисляется, но некоторое его кол-во сохраняется до 530°. Д. Агеева

56714. **Растворимость окислов металлов в расплавленном метафосфате и пирофосфате натрия.** Андреева В. Н., Укр. хим. ж., 1958, **24**, № 1, 23—28

По методике, описанной ранее (РЖХим, 1955, 36865; 1957, 29940), изучена растворимость Sb_2O_3, MoO_3, PbO, Bi_2O_3, CuO, ZnO, NiO, WO_3, CdO, Fe_2O_3, TiO_2 в расплавленных мета- и пирофосфатах натрия при 720 и 1000°. Растворимость окислов в $NaPO_3$ тем больше, чем меньше разность т-р плавления окисла и $NaPO_3$. Отклонение от ур-ния Шредера в этом случае, очевидно, связано с сильным хим. взаимодействием. Высказано предположение, что образуются соединения типа $(RO)_m(Na_6P_6O_{18})_n$. Растворимость окислов в $Na_4P_2O_7$ исследована (за исключением TiO_2 и ZnO) только качественно из-за большой вязкости расплавов. С. Рубинчик

56715. **Исследование системы закись железа — сульфид железа — закись марганца — сульфид марганца.** Гейслер, Кольмейер (Ein Beitrag zum System Eisen(II)-oxyd — Eisen(II)-sulfid — Mangan(II)-oxyd — Mangan(II)-sulfid. Geißler Klaus Kohlmeyer Ernst Justus), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, № 1, 57—63 (нем.)

Исследовалась диаграмма состояния четверной системы FeO — FeS — MnO — MnS. В основу положена гипотетич. качеств. диаграмма плавкости Вентрупа (Wentrup H., Techn. Mitt. Krupp, 1937, **5**, 131—152). Исследованы системы FeO — MnS, MnO — FeS, FeO — FeS — MnS (область эвтектик FeO — FeS — MnS), MnS — MnO — FeO. На основе этого была построена диаграмма плавкости системы FeO — FeS — MnO — MnS. Н. К.

56716. **О термическом разложении в атмосфере азота нестехиометрической орторомбической разновидности двуокиси свинца.** Вейсс, Февр (Sur la décomposition thermique, en atmosphère d'azote, de la variété orthorhombique non stoechiométrique du bioxyde de plomb. Weiss Raymond, Faivre René), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 26, 2513—2515 (франц.)

Исследовано термич. разложение новой нестехиометрич. разновидности PbO_2 орторомбич. симметрии, описанной ранее (РЖХим, 1958, 42809). Термич. разложение орторомбич. PbO_2 при т-ре < 600° в атмосфере N_2 протекает полностью и дает в результате PbO, при термич. разложении обычной PbO_2 образуется Pb_3O_4. Рентгеновским анализом установлено, что псевдокубич. окиси, образующиеся при частичном разложении орторомбич. PbO_2, характеризуются двумя гомог. областями с постоянными значениями кристаллич. параметров. Изменение параметров совершается скачком. Псевдокубич. окиси, полученные в результате разложения обычной PbO_2, образуют 2 гомог. области, где параметры плавно изменяются с составом, разделенные двухфазной областью. Т. Шашкина

56717. **Термографическое исследование платинобромистоводородной кислоты.** Берг Л. Г., Мочалов К. Н., Куренкова П. А., Аношина Н. П., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 127—132

Процесс обезвоживания $H_2[PtBr_6] \cdot 9H_2O$ (I) при достаточно быстром нагревании проходит в две стадии без явного разложения комплекса. Термич. эффект разложения комплекса с выделением Br_2 не отвечает строго определенной т-ре. Вследствие этого I отнесен к категории непрочных соединений, разлагающихся при различных т-рах в зависимости от скорости нагревания. Эндотермич. эффекты (при 45 и 100°) отвечают инконгруэнтному плавлению в-ва. Литературные данные о выделении при плавлении H_2O, Br_2 и HBr не подтверждены. Зависимость давления диссоциации I от т-ры, представленная в координатах $\lg P - 1/T$, линейна. Из этих данных с помощью приближенного ур-ния Нернста авторы вычислили теплоты дегидратации при 760 *мм* рт. ст. Для 1-й и 2-й стадий обезвоживания эти значения составляют 14,4 и 16,0 *ккал/моль* соответственно. Е. Банашек

56718. **О термографических исследованиях процессов дегидратации.** Берг Л. Г., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 133—139

Изложены результаты термографич. исследования процессов дегидратации некоторых соединений. Учитывая фиксируемое на термограммах различие в поведении в-в при нагревании, автор разбивает р-ции дегидратации на отдельные группы: 1) удаление конституционной воды, протекающее с перестройкой или без перестройки кристаллич. решетки; 2) обезвоживание кристаллогидратов: а) сопровождающееся конгруэнтным или инконгруэнтным плавлением, б) наступающее лишь после разложения кристаллогидратов на соль и воду и в) сопровождающееся гидролизом и выделением газообразных продуктов разложения; 3) обезвоживание твердых р-ров внедрения, протекающее в интервале т-ры. Обсуждаются методика термографич. записи и характерные особенности термич. эффектов, отвечающих различным стадиям процесса дегидратации. Исследования кристаллогидратов автор не считает завершенными. Е. Банашек

56719. **Обезвоживание и термическое разложение сульфатов железа из сложных сульфатных растворов.** Паздников П. А., Павлов Ф. Н., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 2, 51—56

56720. **Зависимость между порядковым номером и растворимостью селенитов редкоземельных элементов цериевой группы.** Серебренников В. В., Попова В. Т., Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 173—174

Определена растворимость селенитов La, Ce, Pr, Nd и Sm в воде при 20°. Установлена зависимость между растворимостью селенита редкоземельного элемента и его порядковым номером, которая имеет вид $\lg L = -[2,5229 + 0,1075(Z - 57)]$. Резюме авторов

56721. **Растворимость некоторых соединений плутония.** Досон (Solubilities of some plutonium compo-

4*

unds. Dawson J. K. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, NC/M92, 2 pp.) (англ.)

Определена растворимость нитратов Pu^{4+} (I) и Pu^{6+} (II) в органич. р-рителе «бутекс» и оксалата Pu^{4+} (III) в водн. р-рах $(NH_4)_2C_2O_4$ (IV). Растворимость I в указанном р-рителе с кислотностью (по HNO_3), равной 0,1 и 1,5 н., составляет при 25° 0,71 и 5,6 *г* Pu/*л* соответственно, а растворимость II (при кислотности р-рителя 0,1 н.) 0,67 *г* Pu/*л*. Растворимость III в 0,02 0,073 и 0,13 *M* р-рах IV при 25° составляет 1,38; 2,0 и 2,62 *г* Pu/*л*, а в р-ре 0,75 *M* HNO_3 0,13 *г* Pu/*л*. Растворимость III в присутствии HNO_3 заметно снижается, избыток ионов $C_2O_4^{2-}$ повышает кол-во III, переходящего в р-р. Растворимость III недостаточна, чтобы можно было вести очистку этой соли, растворяя ее в р-ре IV, а затем осаждая в виде гидроокиси.

Е. Банашек

56722. Произведение растворимости окисей и гидроокисей металлов. Сообщение 2. Произведение растворимости Tl_2O_3. Шиндлер (Löslichkeitsprodukte von Metalloxyden und -Hydroxyden. 2. Mitt. Das Löslichkeitsprodukt des Thallium (III)-oxydes. Schindler P.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 2, 527—535 (нем.; рез. англ.)

Методом измерения э. д. с. определено произведение растворимости Tl_2O_3. Методика и аппаратура описаны ранее (сообщение 1, РЖХим, 1958, 10685). Равновесие растворения Tl_2O_3 исследовалось при 25° путем определения $[Tl^{3+}]$ и $[H^+]$ в р-рах, содержащих твердую фазу, при постоянной ионной силе р-ра 3 *M*. При осаждении равновесие достигается после $\sim$200 час., для растворения требуется лишь несколько часов. Равновесие выражается р-цией $Tl^{3+} + {}^3/_2H_2O = {}^1/_2Tl_2O_3 + 3H^+$; $\lg K = 2,34 \pm 0,1$, где $K = [H^+]^3/[Tl^{3+}]$. Для р-ции ${}^1/_2Tl_2O_3 + {}^3/_2H_2O = Tl^{3+} + 3OH^-$; $\lg K_c = -45,0 \pm 0,2$, где $K_c = [Tl^{3+}] \cdot [OH^-]^3$. А. З.

56723. Растворимость кварца в воде при высоких давлениях и температурах. Вуд (The solubility of quartz in water at high temperatures and pressures. Wood John A., Jr), Amer. J. Sci., 1958, **256**, № 1, 40—47 (англ.)

Предложено теоретич. ур-ние растворимости SiO_2 (кварц) (I) в перегретом водяном паре (II) при высоких давлениях $C = aT^j\exp(b/T)/(v - 0,665)^h$ (*1*). где *C* — весовой процент I в р-ре; *v* — уд. объем II; *j* определяется при подсчете степеней свободы молекулы I при растворении его в II, величина *j* зависит от того, в каком виде I находится в р-ре, при 610 *атм*, *j* принимается равным 4; *h* определяется из стехиометрич. коэф. ур-ния (*2*) (см. ниже), для принятого механизма р-ции $h = {}^4/_3$; *a* и *b* — неопределенные константы, определяемые при сопоставлении теоретич. кривой растворения с эксперим. данными, $a = 1,13 \cdot 10^{-11}$, $b = -1,942 \cdot 10^3$. Ур-ние выведено в предположении, что: 1) I — абсолютно твердое тело, 2) р-р I в II — реальный газ, описываемый ур-нием Ван-дер-Ваальса, 3) механизм р-ции растворения следующий: $7\,I + 14\,II \rightleftarrows [H_4SiO_4]_2 + 5H_4SiO_4$ (III) (*2*), причем растворенный I находится в р-ре в виде: при давл. $\leqslant$ 700 *атм* мономер III или более простые молекулы или ионы, при давл. 700—1750 *атм* — димеры и тримеры III, при давл. > 1750 *атм* — тримеры и полимеры III. Ур-ние (*1*) хорошо подтверждается эксперим. данными (Kennedy G. C., Econ. Geol., 1950, 45, 629; Amer. J. Sci., 1950a, 248, 540). Кривые рсатворимости экстраполировались к 800° и 2550 *атм*, где растворимость I достигает 1,7 вес. %. Ур-ние неприменимо при высоких давлениях и низких т-рах и при низких давлениях и высоких т-рах.

Л. Антипин

56724. Растворимость ферроцианида кадмия в воде. Басинский, Ледзинская (Rozpuszczalność żelazocyjanku kadmowego w wodzie. Basiński Antoni, Ledzińska Urszula), Roczn. chem., 1957, **31**, № 2, 457—461 (польск., рез. англ.)

Описываются результаты определений растворимости ферроцианида кадмия (I) колориметрич. методом с дитизоном и полярографич. методом. Колориметрич. измерения проводились при применении фильтров S-53 и S-42, соответствующих 533 и 428 *мμ*. Установлено, что конц-ия насыщ. р-ра I, хранимого на свету, равна $1,09 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, а хранимого в темноте, $6,98 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*. Для произведения растворимости найдено приближенное значение $L = 1,36 \cdot 10^{-15}$. Произведены полярографич. измерения, среднее значение $L = 1,00 \cdot 10^{-15}$.

A. Fulinski

56725. Исследование реакций образования хлорида и бромида серебра методом светопогашения. Тананаев И. В., Коган Я. Л., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 1, 11—17 (рез. англ.)

Методом светопогашения, описанным ранее (РЖХим, 1958, 17037), изучены системы $AgNO_3$ (I) — KX (II) — H_2O, где X — Br, Cl. Погашение изучалось при Σ (I + II) = $8 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Для стабилизации осадков AgX добавлялась желатина в кол-ве 0,02%. Получены острые максимумы светопогашения суспензий, отвечающие отношению I : II = 1. Исследовано растворяющее действие NH_3 и ионов X^- по отношению к AgX. Полученные результаты использованы для увеличения чувствительности фототурбидиметрич. определения Ag^+.

А. Золотаревский

56726. Определение состава тонкодисперсных боратов никеля и кобальта по методу индифферентного компонента. Бойко В. Ф., Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 2, 270—273 (рез. англ.)

Исследованы продукты взаимодействия р-ров солей Ni и Co с боратами щел. металлов по методу индифферентного компонента. Установлено, что указанные продукты являются индивидуальными хим. соединениями — боратами Ni и Co. Состав найденных боратов выражается ф-лами: $NiO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$ и $CoO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$. Содержание воды изменяется в процессе старения препарата с 3 до 2 молей на 1 моль B_2O_3. На примере исследования боратов Ni и Co показаны преимущества применения метода индифферентного компонента для исследования твердых фаз в тонкодисперсных многокомпонентных системах. Резюме автора

56727. О щелочных арсенатах. III. Исследование системы $K_2O - As_2O_5 - H_2O$ при 40 и 60°. Дюк-Може (Sur les arséniates alcalins. III. Etude du système $K_2O - As_2O_5 - H_2O$ à 40 et 60°. Duc-Maugé Cyrille), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 227—229 (франц.)

Работа является продолжением исследования системы $K_2O - As_2O_5 - H_2O$ при 20° (РЖХим, 1956, 53911). При 40° обнаружены следующие фазы: $K_2O \cdot 3H_2O$ (I), $5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18H_2O$ (II), $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 14H_2O$ (III), $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O$ (IV), $K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ (V), $K_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O$ (VI), $K_2O \cdot 3As_2O_5 \cdot 4H_2O$ (VII), $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$ (VIII), $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ (IX). Кроме того, найдены метастабильные фазы: $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$ и $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ (X). Фазы II, III, IV, V, VI и VII наблюдались и на изотерме 20°, по сравнению с которой новыми фазами на изотерме 40° являются фазы I, VIII и IX. При 60° II и III фазы исчезают, в качестве стабильной фазы появляется $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$, а фаза X присутствует по-прежнему как метастабильная.

Н. Домбровская

56728. Политерма четверной системы хлористый натрий — сульфат натрия — карбонат натрия — вода. Сешадри, Лобо (Polytherm of the quaternary system sodium chloride — sodium sulphate — sodium carbonate — water. Seshadri K., Lobo J.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 12, B531—B538 (англ.)

Методом изотермич. растворимости исследована четверная система $NaCl - Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ при 10, 5, 0 и $-5°$. Равновесие в тройных системах определялось по Шрейнемакерсу. Излагается методика исследования равновесия в четверной системе. Полученные результаты представлены в таблицах и в виде фазовых диаграмм. Сделан вывод о возможности разделения всех компонентов системы путем охлаждения и фракционированной кристаллизации. С. Бык

56729. **Растворимость водяного пара в расплавленных смесях щелочных нитратов и перхлорате лития.** **Дьюк, Дон** (The solubility of water vapor in fused alkali nitrate mixtures and in lithium perchlorate. Duke Frederick R., Doan Arthur S., Jr), Iowa State Coll. J. Sci. 1958, **32**, № 3, 451—453 (англ.)

Насыщением водяным паром выдержанных в вакууме расплавленных $LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3$ и $LiClO_4$ изучалась растворимость H_2O в этих расплавах при т-рах 145—240° и 240—290° соответственно. Независимо от т-ры растворимость H_2O является линейной функцией его давления. Растворимость H_2O изменяется пропорционально квадрату конц-ии Li^+. В расплавах, не содержащих Li, растворимость H_2O ничтожно мала. ΔH растворения H_2O в смеси $LiNO_3$ 30, $NaNO_3$ 23, KNO_3 47 мол. % равна -13 ± 4 *ккал*, в $LiClO_4$ равна $-9 \pm 3{,}5$ *ккал*. Л. Антипин

56730. **Система Na, Mg ‖ SO_4, $HCO_3 - H_2O$ при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ *атм*. Никольская Ю. П., Мошкина И. А.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 501—503

Методом растворимости в изотермич. условиях изучена система Na, Hg ‖ SO_4, $HCO_3 - H_2O$ при 25° и ~ 1 *атм*. Диаграмма взаимной системы состоит из пяти полей: несквегонита, $NaHCO_3$, мирабилита, астраханита и эпсомита. Д. Агеева

56731. **Изоморфное замещение в двойных солях системы $K - Mg - Cl - SO_4 - H_2O$. Клозе** (Isomorpher Ersatz in den Doppelsalzen des Systems K—Mg—Cl—SO_4—H_2O. Klose Elisabeth), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 12, 350 (нем.)

Проведено исследование двойных солей в системах $K - Me - Cl - SO_4 - H_2O$ (Me = Mg, Ni, Zn) и $NH_4 - Mg - Cl - SO_4 - H_2O$. Соль $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ (I), существование которой дискуссируется в литературе, приготовлена осторожным обезвоживанием $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. При $\sim 200°$ **I** разлагается на K_2SO_4 и $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. Получить **I** из компонентов не удается. При замене Mg на Ni получаются аналогичные соединения. Рентгенограмма $K_2SO_4 \cdot NiSO_4$ (II) подобна I. При $\sim 350°$ II разлагается с образованием $K_2SO_4 \cdot 2NiSO_4$. Обезвоживание $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ не дает соединения, аналогичного **I**, но приводит к ранее неизвестному $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. Последнее распадается при $\sim 350°$ с улетучиванием $(NH_4)_2SO_4$. Оставшийся $MgSO_4$ обладает структурой, отличной от известной до сих пор, но переходит в последнюю при нагреве до 450°. Новая модификация может быть получена также осторожным обезвоживанием $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Из K_2SO_4 и $ZnSO_4$ в соотношении 1 : 1 получается $K_2SO_4 \cdot ZnSO_4$. До сих пор получаемый кристаллизацией из р-ра $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ может быть также приготовлен методом, описанным ранее (Leonhardt J., Naturwissenschaften, 1951, **38**, 477), при 20° в течение 1—8 дней, соединение $KCl \cdot NiCl_2 \cdot 2H_2O$ — путем кристаллизации из водн. р-ра при 55°. $KCl \cdot ZnSO_4$ получается сплавлением компонентов или кристаллизацией из водн. р-ра. Существование $KCl \cdot MgSO_4$ не подтверждено. В $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ¼ часть Mg удалось заместить Ni, соответствующих изменений параметров решетки установить не удалось. Ю. Заверняев

56732. **Термическое разложение оксалатов скандия, иттрия и редкоземельных металлов. Уэндландт** (Thermal decomposition of scandium, yttrium, and rare earth metal oxalates. Wendlandt Wesley W.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 1, 58—61 (англ.)

Проведено термогравиметрич. исследование оксалатов Sc, Y и редкоземельных элементов. Оксалаты при 40—60° теряют кристаллизационную воду, давая промежуточные гидраты (оксалаты Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Ho, Er) или непрерывно теряя H_2O, превращаются в безводн. соли. Разложение до окислов происходит при 630—800°, причем для Sc и Ce образование безводн. солей не установлено. CeO_2 образуется при 360°. $La_2(C_2O_4)_3$ при разложении образует $La_2O_3 \cdot CO_2$ (550—735°) и выше 800° — La_2O_3. Н. Афонский

56733. **Дифференциальный термический анализ твердых органических веществ. Варма** (Differential thermal analysis of organic solids. Varma M. C. P.), J. Appl. Chem., 1958, **8**, № 2, 117—121 (англ.)

Методом дифференциального термич. анализа (описание аппаратуры см. Grimshaw R. W. и др., Trans. Brit. ceram. Soc., 1945, **44**, 69) при нагревании со скоростью 20°/мин. определены т-ры плавления, кипения, разложения и потери кристаллизационной воды ряда твердых органич. в-в. Данные хорошо согласуются с литературными. Впервые определены т-ры разложения тиомочевины (260°), сахарозы (212°), *d*-глюкозы (212°), возгонки салициловой к-ты (247°), кипения *п*-нитрофенола (305°), потери кристаллизационной воды щавелевой к-ты (130°), крахмала (115°). Путем сравнения площадей эндотермич. пика исследуемого в-ва и в-ва с известной теплотой плавления получены данные о величине скрытой теплоты плавления (*дж/г*), азобензола (132), α-нафтиламина (98), фенантрена (98), нафталина (151), *п*-нитрофенола (154), сахарозы (143). Л. Витинг

56734. **Изодиморфизм 3-метилкамфоры. Авела** (Isodimorphie der 3-Methylcampher. Avela Eero), Suomen kem., 1958, **31**, № 1, B139—B144 (нем.)

Изучена диаграмма плавкости бинарной системы, состоящей из изотропной *экзо*-формы (I) и анизотропной *эндо*-формы (II) 3-метилкамфоры с исследованием образцов с помощью поляризационного микроскопа. Полученные кривые соответствуют изодиморфному V типу по Розебому. Кристаллизация в решетке формы I сохраняется в области до $\sim 90\%$ II, кристаллизация в решетке формы II — в области до $\sim 60\%$ I. А. З.

56735. **К образованию смешанных кристаллов в изоморфной группе: антрацен, фенантрен, карбазол и флуорен. Брандштеттер-Кунерт, Вейсс** (Zur Mischkristallbildung in der isomorphen Gruppe: Anthracen, Phenanthren, Carbazol und Fluoren. Brandstätter-Kuhnert M., Weiß H.), Monatsh. Chem., 1957, **88**, № 6, 1007—1016 (нем.)

В отличие от макротермоанализа, термомикроскопич. исследование бинарных систем из антрацена (I), фенантрена (II) и карбазола (III) не обнаруживает в этих системах простого изоморфизма. В системах I — III и II — III найдена перитектика соответственно при 66 вес. % III, 224° и 7% III, 122°. На кривой ликвидуса системы I — III найден, кроме того, минимум при 5% III и 214°. В системе I — флуорен (IV) имеются 3 кристаллич. фазы, перитектич. точки P_1 при 8% I, 118° и P_2 при 58% I, 188°. III — IV является системой 1-го типа по Розебому. Системы с акридином (V) дают эвтектику; I — V: 4% I, 107°; II — V: 44% V, 62°; III — V: 13% III, 105,5°. В системе V — дифенил имеется перитектика при 49% V и 79°; на кривой ликвидуса имеется минимум при $\sim 10\%$ V и 68,5°. А. Золотаревский

56736. **Растворимость сероуглерода в водных растворах электролитов. Хшонщевский, Вронский, Лещинская** (Rozpuszczalność dwusiarczku węgla w wodnych roztworach elektrolitów. Chrząszc-

zewski Józef, Wroński Mieczysław, Leszczyńska Alicja), Zesz. nauk. Uniw. łódzk., 1957, Ser. 2, № 3, 133—137 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследована растворимость CS_2 в водн. р-рах NaCl и Na_2SO_4 при 15 и 25° и определены константы скорости гидролиза CS_2 в р-рах NaOH. Данные о зависимости растворимости CS_2 (S) от т-ры (Θ) и ионной силы р-ров электролитов (μ), выражаемые ур-нием $lg\,^1/S = 1{,}619 + 5{,}87 \cdot 10^{-7}\,\Theta^2 + 0{,}163\,\mu$, могут быть полезны при разработке технологии вискозного волокна. Е. Банашек

56737. **Взаимодействие между двуокисью серы и полярными молекулами. III. Системы вода — этанол — двуокись серы и вода — двуокись серы. Мейн** (Interaction between sulfur dioxide and polar molecules. III. Water-ethanol-sulfur dioxide and water-sulfur dioxide systems. Maine P. A. D. de), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1049—1056 (англ.)

Исследованы спектры поглощения (СП) р-ров $H_2O - SO_2$ и $H_2O - C_2H_5OH - SO_2$ в области 3500—2100 А. Полученные данные не подтверждают прежних представлений (Ley H., Konig E., Z. Chem., 1938, **B41**, 365; Campbell W. B., Maass O. Can. J. Research, 1930, 2, 42) о состоянии SO_2 в разб. р-ре и доказывают механизм SO_2 (газ) $\rightleftarrows SO_2 + H_2O \rightleftarrows$ комплекс $\rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}$. Установлена линейная зависимость между теплотой растворения некоторых газов, рассчитанной из данных по давлению пара, и наименьшим эффективным диаметром или поляризуемостью их молекул. СП системы $H_2O - C_2H_5OH - SO_2$ анализировались на основе соответствующих данных для двойных систем. Полученные результаты объяснены с точки зрения квазикристаллич. строения жидкости. Часть II см. РЖХим, 1958, 20377. Н. Афонский

56738. **Физико-химическое исследование системы $LiCl \cdot Al_2Br_6 - C_6H_5NO_2$. (Электропроводность, вязкость и удельный вес). Бигич И. С.**, Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 28—36

Исследованы электропроводность χ комплекса $LiCl \cdot Al_2Br_6$ в нитробензоле в пределах конц-ий 4,49—39,58, а вязкость η и уд. вес d — до 45,32 вес.% комплекса при 20, 30, 40 и 50°. Кривые уд. χ проходят через максимум, а значение мол. χ с разведением увеличивается. При учете η максимум на кривых уд. χ исчезает, а мол. χ выявляет аномальный характер. Такой ход кривых подтверждает высказанное Горенбейном положение о природе конц. р-ров. Аналогия в ходе кривых для χ, η и d исследованных комплексов $LiCl \cdot Al_2Br_6$, $NaCl \cdot Al_2Br_6$ и $NaBr \cdot Al_2Br_6$ в нитробензоле указывает на то, что природа этих систем, по-видимому, тождественна, а образованные ассоциаты подобны. Уд. и мол. χ с увеличением т-ры увеличивается, а η падает. Резюме автора

56739. **Исследование вязкости и критических температур некоторых дейтеросоединений и их растворов. Равикович С. Д., Соломко В. П.**, Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 7—12

Методикой, описанной ранее (Голик А. З. и др., Укр. хим. ж., 1951, 17, 627), исследованы вязкость и крит. т-ры воды, *н*-бутилового спирта, CH_3COOH, изопропилового спирта и их дейтероаналогов. Замена водорода дейтерием приводит к понижению крит. т-р и вязкости. Построены изотермы вязкости для 30, 50 и 70° в системах $C_4H_9OH - C_4H_9OD$ и $H_2O - D_2O$. Изотермы вязкости линейны в случае сходной мол. структуры и дают отклонение от аддитивности для компонентов с различной мол. структурой. Д. Агеева

56740. **Вязкость двойных систем с обменным взаимодействием. Удовенко В. В., Фиалков Ю. Я.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 814—818

Изучены методом вязкости и плотности двойные системы: $SiCl_4$ — метилаль при 20 и 30°, $SiCl_4$ — ацеталь при 20, 30 и 40°, а также система $SiCl_4$ — уксусный ангидрид в бензоле как индифферентном р-рителе при 20°. Максимум на изотермах вязкости систем, у которых р-ция обменного взаимодействия значительно сдвинута в сторону образования конечных продуктов, приходится на стехиометрич. соотношение вступающих в р-цию в-в. При взаимодействии $SiCl_4$ с метилалем образуется дихлордиметоксисилан и хлордиметиловый эфир, а с ацеталем — дихлордиэтоксисилан и α-хлордиэтиловый эфир. Эти р-ции являются новым методом получения дихлордиалкоксисиланов, отличающимся от существующих хорошим выходом и чистотой продуктов. Резюме авторов

56741. **Исследование систем нормальных парафиновых углеводородов $C_{30} - C_{34}$ и $C_{30} - C_{36}$. Топчиев А. В., Нечитайло Н. А., Розенберг Л. М., Терентьева Е. М.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 629—631

Термографическим и микроструктурным методами исследованы системы триаконтан — тетратриаконтан ($C_{30}H_{62} - C_{34}H_{70}$) и триаконтан — гексатриаконтан ($C_{30}H_{62} - C_{36}H_{74}$), образующие непрерывный ряд твердых р-ров I типа по Розебому. С. Рубинчик

56742. **Система нафталин — тианафтен. Мастранджело, Дорнте** (The system naphthalene-thianaphthene. Mastrangelo S. V. R., Dornte R. W.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 794—797 (англ.)

Диаграмма состояния системы нафталин — тианафтен построена на основании данных термич. анализа и калориметрич. измерений с обработкой результатов последних по методу (РЖХим, 1958, 383), где учитывается образование твердых р-ров. Полученные данные позволяют оценивать чистоту нафталина. Д. А.

56743. **Изоморфизм органических соединений серы и селена. I. Термический анализ систем дибензилсульфид — дибензилселенид и *о*-нитродифенилсульфид — *о*-нитродифенилселенид. Чеккини, Гисбрехт** (Isomorphous relations between organic compounds of sulfur and selenium. I. Thermal analysis of the systems: dibenzyl sulfide — dibenzyl selenide and *o*-nitrodiphenyl sulfide — *o*-nitrodiphenyl selenide. Cecchini Marco A., Giesbrecht Ernesto), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1217—1220 (англ.)

Исследованы диаграммы состояния двойных систем дибензилсульфид — дибензилселенид и *о*-нитродифенилсульфид — *о*-нитродифенилселенид. Применялись методы: микротермич., где образцы получались последовательным сплавлением компонентов между предметным и покровным стеклами микроскопа, микроструктурный и определения точек плавления, описанный ранее (Rheinboldt. Die Methoden der Organischen Chemie. Vol. II. Stuttgart, 1953, p. 827). Установлено, что все компоненты вышеуказанных систем диморфны. Диаграммы состояния обеих систем характеризуются наличием двух рядов непрерывных твердых р-ров; соответствующие им 2 ветви ликвидуса пересекаются примерно в середине диаграммы (конц-ии выражены в вес. %). Пересечение ветвей ликвидуса и солидуса обусловлено тем, что 1-й ряд р-ров образован метастабильной формой 1-го компонента и стабильной формой 2-го; 2-й ряд р-ров образован стабильной формой 1-го компонента и метастабильной формой 2-го. Полученные данные свидетельствуют о возможности изоморфного замещения органич. соединений серы аналогичными соединениями селена. Е. Банашек

56744. **Тройная взаимная система из формиатов и нитратов лития и натрия. Циндрик Н. М.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 830—834

Визуально-политермическим методом исследована тройная взаимная система из формиатов и нитратов Li и Na, относящаяся к необратимо-взаимным системам. Равновесие хим. обмена в системе сдвинуто в сторону формиата Li и $NaNO_3$, которые являются более тугоплавкими компонентами системы.

Из резюме автора

56745. **Распространение ультразвука и сжимаемость системы сернокислый цинк — метиловый спирт — вода и сернокислый цинк — глицерин — вода.** **Папоушек** (Šíření ultrazvuku a kompresibilita systému síran zinečnatý — methylalkohol — voda a síran zinečnatý — glycerin — voda. Papoušek Dušan), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 1994—1997 (чешск.)

Автор исследовал ход кривых сжимаемости р-ра $ZnSO_4$ в смесях вода-CH_3OH и вода-глицерин, применив метод Дебая — Сирса, при частоте ультразвука 7,56 *Мгц*. Значение адиабатич. сжимаемости выразилось в форме $\varphi_A = \partial\beta/\partial c$, где c — конц-ия Zn^{2+}. Значения адиабатич. сжимаемости в смесях вода-CH_3OH и вода-глицерин повышаются с увеличением конц-ии спирта почти одинаково. В системе CH_3OH — вода с ростом конц-ии Zn^{2+} смещаются максимум скорости распространения звука и минимум сжимаемости. Изменения φ_A можно выразить приблизительно в форме $\varphi_A = -\beta_0 V_h + K$, где β_0 — коэф. адиабатич. сжимаемости смеси р-рителей, V_h — объем сольватационной сферы Zn^{2+} (на 1 моль) и K — фактор, выражающий изменения сжимаемости системы, вызванные нарушением первоначальной структуры р-рителя электролитом. Так как конц-ии спирта с ростом значения V_h понижаются, предполагают десольватацию катиона.

O. Knessl

56746. **Фазовые равновесия в системе 2-метоксиэтиловый спирт — этилбензол — стирол и 2-метоксиэтиловый спирт — вода.** **Якубичек, Фрид, Вагала** (Fázové rovnováhy v systému 2-methoxyethanol-ethylbenzen — styren a 2-methoxyethanol — voda. Jakubíček Josef, Fried Vojtěch, Váhala Josef), Chem. listy, 1957, **51**, № 8, 1422—1428 (чешск.)

Имея ввиду разделение стирола и этилбензола, находящихся в жидком продукте дегидрогенизации с применением в качестве третьего компонента 2-метоксиэтилового спирта, (метилцеллозольв, I), авторы исследовали равновесие жидкость — пар при давл. 62 *мм* рт. ст. Приведены данные для систем этилбензол — стирол, I — этилбензол и I — стирол. Для всех этих систем вычислили константы в ур-ниях Ван-Лаара. Поведение системы этилбензол — стирол практически идеальное. Постоянная для тройной системы C вычислена из констант для двойных систем с применением правила Вола: $C = 0{,}5(0{,}591 - 0{,}755 + 0{,}475 - 0{,}685) = -0{,}187$. Из коэф. активности вычислены значения относительной летучести и из последних — равновесный состав жидкой и паровой фаз тройной системы. Вычисления проверены измерением. Эксперим. и вычисленные данные плохо совпадают вследствие неточного метода анализа. Равновесие жидкость — пар в системе $H_2O(4)$ — I (1) при давл. 100 и 752 *мм* рт. ст., которое было измерено с целью регенерирования I, описывается ур-нием Ван-Лаара третьей степени; значения констант для 752 *мм* рт. ст.: $A(1-4) = 0{,}5920$, $A(4-1) = 0{,}3021$; при 100 *мм* рт. ст. $A(1'-4') = 0{,}264$, $A(4'-1') = 0{,}054$. Из результатов вытекает, что система I — этилбензол обладает азеотропной точкой; при 62 *мм* рт. ст. состав азеотропной смеси 42,1 мол. % I и т. кип. 51,9°. Система I — стирол образует азеотроп с составом 57,9 мол. % I и т. кип. 56,8° при том же самом давлении. Тройной азеотроп не наблюдался. Проточной вакуумной ректификацией на лабор. колонке (25 теоретич. тарелок) получили в качестве продукта азеотропную смесь I-этилбензол; двойную смесь I-стирол отбирали из кипятильника. Система H_2O — I образует азеотропную смесь с 94,5 мол. % H_2O, т. кип. 99,2°, при 752 *мм* рт. ст., 98,7 мол. % H_2O и т. кип. 51,5° при 100 *мм* рт. ст. Применение I в качестве третьего компонента позволяет понизить число тарелок, необходимое для отделения стирола, с 36 до 20, но процесс изолирования несколько осложняется.

Otto Knessl

См. также: Фазовые переходы 56448, 56483, 56484, 56493, 56504, 56505, 56536, 56571, 56575, 56577, 56973. Термохимия 56397, 56845, 56899, 56204; 58014, 59729. Термодинамика: кристаллов 56469, 56514, 56519, 56520, 56548, 56578; жидкостей, газов 56468; растворов 56842, 56844, 56846, 56854. Равновесия 56760, 56843, 56853, 56922, 57004, 57009, 57014, 57295, 57298, 58013. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 56511, 56516, 56569, 56871, 57783, 57785, 57786, 57797, 57798; неорганич. 56558, 56613, 56857, 56863, 56898, 56912, 56944, 58094, 58095, 58126; органич. 56839. Термодинамика катионного обмена 56927. Система глина — вода 58164. Теплота полимеризации 59743

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Богдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

56747. **Современные проблемы химической кинетики.** **Тояма Нагаси,** Сайсин-но кагаку то соно оё, 1957, № 9, 64—81 (японск.)

Обзор. Библ. 57 назв.

56748. **Быстрые химические реакции.** **Сасаки Синдзи,** Сайсин-но кагаку то соно оё, 1957, № 9, 82—102 (японск.)

Обзор. Библ. 102 назв.

56749. **Метод предварительного определения скорости органических реакций. 2. Способ, основанный на применении сведений о молекулярном строении.** **Имото, Оцудзи,** Chemistry (Japan) Кагаку, 1957, 12, № 8, 593—601 (японск.)

Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 24190.

56750. **О принципиальной возможности жидкофазного окисления бензола в фенол.** **Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т.,** Докл. АН СССР, 1957, 117, № 3, 458—461

Продуктами окисления бензола в жидкой фазе при 230—270° являются фенол (0,16 мол.%) и смолы. Стеарат Co уменьшает конц-ию фенола до 0,11 мол.%, а добавки легко окисляющихся в-в (циклогексанон, циклогексанол) увеличивают ее до 0,5%. В опытах с газовым инициированием NO_2 максим. конц-ия фенола достигала 1,1 мол.%. Авторы считают, что в дальнейшем могут быть найдены пути снятия эффекта самоторможения процесса.

З. Майзус

56751. **Масс-спектрометрия свободных радикалов. XIII. Сенсибилизированное ртутью фоторазложение аллена и бутадиенов; радикал C_3H_3.** **Коллин, Лоссинг** (Free radicals by mass spectrometry. XIII. The mercury photosensitized decomposition of allene and butadiene: the C_3H_3 radical. Collin J., Lossing F. P.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 778—787 (англ.)

Сенсибилизированное $Hg(^3P_1)$ фоторазложение аллена и бутадиенов (давл. 1 μ рт. ст.) проводилось в струе He (10 *мм* рт. ст.) в реакторе, соединенном с ионным источником масс-спектрометра посредством кварцевой

диафрагмы (см. часть XII, РЖХим, 1958, 20659). При разложении аллена обнаружены: H_2, C_6H_6 и радикалы C_3H_3 и также полимер. С помощью р-ции радикалов C_3H_3 с добавленными радикалами CH_3, образующимися при распаде $Hg(CH_3)_2$, показано, что в основном образуется 1-бутан и следовательно, радикал C_3H_3 реагирует как пропаргил. При разложении 1,2-C_4H_6 (I) и 1,3-C_4H_6 (II) обнаружены H_2, C_4H_4, C_2H_6, C_6H_6, радикалы CH_3 и C_3H_3 и полимер. Получены зависимости выходов продуктов от длины освещенной зоны. Предполагается, что диссоциация I и II идет по двум путям: распад на H_2 и C_4H_4, а также разрыв связи С—С с образованием радикалов CH_3 и C_3H_3: II сначала изомеризуется в I. Не найдены указания на образование радикалов C_2H_3 и C_4H_5. Т. Лавровская

56752. Присоединение атомов водорода к твердым олефинам при —195°. Клейн, Шир (The addition of hydrogen atoms to solid olefins at —195°. Klein Ralph, Scheer Milton D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 1007 (англ.)

Манометрически измерена скорость р-ции атомов Н, образующихся при диссоциации H_2 на W-ленте (1800°), помещенной в центре сферич. реакционного сосуда (РС) объемом 1000 *см*³, погруженного в жидкий N_2, с твердыми олефинами, нанесенными на внутреннюю поверхность РС. Рекомбинация атомов Н в объеме РС при этих условиях не происходит. При 0,03 *мм* рт. ст. H_2 реагирует нацело с C_3H_6 за 8 сек., с бутеном-1 в 3 раза, а с изобутеном в 20 раз медленнее, с бутадиеном-1,3 и пентеном очень медленно и не полностью; с гексеном р-ция практически совсем не идет. Продуктами р-ции Н + бутен-1 являются *н*-C_4H_{10}, бутен-2 и 3,4-диметилгексан, что, по мнению авторов, указывает на присоединение атомов Н к концевым атомам С молекул бутена-1 с образованием *втор*-бутил-радикалов, которые затем либо димеризуются, либо диспропорционируют. Поскольку превращению подвергалось в некоторых случаях > 80% твердого слоя олефина, авторы полагают, что атомы Н обладают способностью легко проникать в замороженный при —195° олефин на достаточно большую глубину. Г. Королев

56753. Пиролиз диметилкадмия и энергии диссоциации связей углерод — кадмий. Лори, Лонг (The pyrolysis of cadmium dimethyl and dissociation energies of the cadmium-carbon bonds. Laurie Catherine M., Long L. H.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1431—1436 (англ.)

Продуктами пиролиза $Cd(CH_3)_2$ в статич. системе являются Cd, CH_4, C_2H_6, C_2H_4 и твердый полиметиленовый полимер. Константа скорости линейно связана с отношением *s/v*. Экстраполяция этой зависимости к 0 дает константу скорости гомог. р-ции при 258° $k = 1{,}43 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Полагая фактор частоты равным $1{,}2 \cdot 10^3$, авторы определяют энергию активации р-ции, равную 43,5 *ккал/моль*. Предполагается радикальный механизм р-ции, включающий р-ции $Cd(CH_3)_2 \rightarrow CH_3\cdot + \cdot CdCH_3$ (1) и $CdCH_3 \rightarrow Cd + \cdot CH_3$. При условии, что (1) определяет скорость р-ции, величина 43,5 *ккал/моль* равна энергии связи C—Cd в $Cd(CH_3)_2$. Отсюда энергия разрыва связи Cd—C в CH_3Cd равна 21,4 *ккал*. А. Шилов

56754. Пиролиз *н*-бутилового спирта. Барнард (The pyrolysis of n-butanol. Barnard J. A.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1423—1430 (англ.)

Продуктами пиролиза *н*-бутилового спирта в статич. системе при 573—629° являются H_2CO, CO, CH_4 и H_2, а также небольшие кол-ва C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 и C_3H_6. Р-ция гомогенна и в интервале 20—500 *мм* рт. ст. следует 1-му порядку. Константы скорости $k = 10^{12,2} \exp(-56\,700/RT)$ сек⁻¹. Р-цию ингибируют NO и, в меньшей степени, толуол. Предполагается радикально — цепной механизм р-ции: $C_4H_9OH \rightarrow \cdot C_3H_7 + CH_2OH$. $\cdot C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + CH_3\cdot$; $\cdot CH_3 + C_4H_9OH \rightarrow CH_4 + CH_3$; $CH_3 + C_4H_9OH \rightarrow CH_4 + \cdot C_3H_7CHOH$; $C_3H_7CHOH \rightarrow C_3H_7 + H_2CO\cdot + H_2CO \rightarrow H_2 + CO$. А. Шилов

56755. Кинетика газофазных реакций галогенизации. Бенсон, Басс (Kinetics of gas phase halogenation reactions. Benson Sidney W., Buss Jerry H.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 301—309 (англ.)

По известным из литературных данных величинам констант скоростей р-ций типа $X + X + M \rightleftarrows X_2 + M$ рассчитаны времена *t*, необходимые для достижения стационарной конц-ии атомов Х в ходе процессов $H + X_2 \rightarrow X + HX$ (1) при различных т-рах. При т-рах, обычных для термич. галогенизации (480° K), для X = F и J $t < 1$ сек., для X = Br $t \approx 100$ сек., X = Cl $t > 1000$ сек.; для молекул с более прочными связями, чем у галоидов (X = H или O), $t = 100$ сек. даже при 1300—1500° K. В условиях фотохим. галогенизации при поглощаемых системой инициирующих радиаций обычной (10^{12} *квант/см³ сек*) интенсивности $t = 0{,}1$—1,0. Вычислены энтропии ΔS ряда свободных радикалов и молекул; для *трет*-бутилбромида $\Delta S = 86{,}6$ при 400° K для неопентила 105,3 энтр. ед. при 470° K. Кинетич. данные для систем типа (1) при т-рах < 500° K для R = H, CH_3 CH_2Br, C_2H_5, CCl_3, $(CH_3)_3C$ (I), $(CH_3)_3CCH_2$ (II), $C_6H_5CH_2$ (III) и при X = Br рассмотрены с точки зрения величин *t* и ΔS; расхождение теоретич. и опытных значений в случае I—III авторы объясняют тем, что при данных условиях для I—III происходит гетерог. зарождение и гетерог. обрыв цепей. Приведен ряд соображений, подтверждающих, что предэкспонент в случае бимолекулярных р-ций не может превосходить числа столкновений. Г. Королев

56756. Изучение механизма реакции окисления метана при помощи меченых атомов. Антонова И. Н., Мошкина Р. И., Налбандян А. Б., Нейман М. Б., Феклисов Г. И., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 97—103. Дискус., 134—142

См. РЖХим, 1956, 77583.

56757. Механизм реакции медленного окисления углеводородов в тихом электрическом разряде. Часть 8. Связь между медленным окислением углеводородов и реакцией образования озона. Иноуэ, Сугино, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 1, 33—36 (японск.; рез. англ.)

На основании механизма окисления углеводородов в тихом электрич. разряде, предложенного ранее (РЖХим, 1956, 64491), авторы высказывают мнение, что р-ция образования O_3 в тихом электрич. разряде подавляется вследствие поглощения атомов О молекулами углеводородов. Для проверки этого предположения к воздуху, поступающему в озонатор, добавлялись различные кол-ва *н*-гексана, циклогексана и *н*-гептана. Кол-во O_3, образующегося в озонаторе за 1 час, линейно уменьшается по мере увеличения объемного процента паров углеводородов; действие исследованных углеводородов одинаково. Часть 6 см. РЖХим, 1957, 11222. Ю. Филиппов

56758. Кинетика окисления углеводородов. V. Некатализированное окисление этилена. VI. Действие гомогенных катализаторов на окисление этилена. VII. Окисление ацетилена и действие гомогенных катализаторов. Сабо, Гал (Vizsgálatok a szénhidrogének oxidációjának kinetikájáról. V. Etilén nem-katalitikus oxidációja. VI. Homogén katalizátorok hatása az etilén oxidációjára. VII. Acetilén oxidációja és homogén katalizátcrok hatása az oxidációra. Szabó Zoltán. Gál Dezső), Magyar tud. akad. Kem tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3—4, 435—445; 447—458; 459—465 (венг.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 11,

№ 3—4, 239—250; 251—262; 263—270 (англ.; рез. русск., нем.)

V. В отличие от окисления C_2H_6 (РЖХим, 1958, 49614) при окислении C_2H_4 при 410—420° не наблюдалось различия в кинетике р-ции при изменении конц-ии O_2 в исходной смеси. При давлениях P_0 154—267 *мм* рт. ст. соблюдаются зависимости $\tau_{10} = kP_0{}^{-x}$ и $\varphi = kP_0{}^{y}$ (где τ_{10} — изменение давления, через 10 мин. после начала р-ции, φ — фактор разветвления; $x = 3{,}3$, $y = 3{,}7$). Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости τ_{10} (31,2 *ккал/моль*), близка к величине, полученной из φ (27,9 *ккал/моль*).

VI. Добавление H_2O (20,5 *мм* рт. ст.) не влияет на кинетику окисления C_2H_4 при 416° и $P_0 = 265$ *мм* рт. ст. Результаты опытов с добавками J_2 описываются ф-лой, вычисленной в предположении действия J_2 только на φ, а не на скорость зарождения активных центров. Метиламин оказывает ингибирующее действие при давл. $< 0{,}47$ *мм* рт. ст. и катализирующее при 0,5—14,5 *мм* рт. ст. Такое же двоякое действие наблюдается при разных конц-иях NO_2. Авторы приходят к выводу, что так же как и в случае C_2H_6 фактически действует не сам CH_3NH_2, а образующаяся при его окислении NO.

VII. Изменение общего давления смеси C_2H_2-O_2 от 173 до 215 *мм* рт. ст. приводит к значительному возрастанию скорости и глубины р-ции при 377° в сосуде, покрытом Na_3PO_4. Скорость р-ции зависит также от скорости внуска смеси в реакционный сосуд. Вода ингибирует р-цию. Добавки $NO_2 < 0{,}02$ *мм* рт. ст. катализируют, а большие кол-ва NO_2 тормозят окисление C_2H_2. Часть IV см. РЖХим, 1958, 52980.

Э. Майзус

56759. **Кинетика реакции между раствором йода и газообразной двуокисью серы на границе фаз жидкость — газ. Витекова** (Kinetyka reakcji między roztworem jodu a gazowym dwutlenkiem siarki na granicy faz ciecz-gaz. Witekowa Stanisława), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 395—412 (польск.; рез. англ.)

Исследована кинетика р-ций йода в р-ре с газообразной SO_2 на границе фаз. Рассмотрена 1-я р-ция, определенная ур-нием: $SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$ (1). Исследовалось влияние на р-цию (1) различных факторов. Установлено, что порядок исследуемой р-ции $\sim 0{,}5$. Р-ция протекает до конца тем скорее, чем меньше первоначальная конц-ия J_2. Изменение константы скорости р-ции с т-рой незначительно. Возрастание скорости перемешивания жидкой фазы ускоряет процесс. Чем меньше вязкость р-рителя, тем больше скорость р-ции. Исследовались р-ры J_2 в этиловом, метиловом и изопропиловом спирте с различным содержанием воды, а также в чистой воде. Скорость р-ции понижается с уменьшением граничной поверхности. Прибавление солей легких металлов ускоряет исследуемое превращение. Проводились исследования в 0,5 *M* KJ, KBr, KCl и NaCl. Наиболее сильное влияние имеет KJ, самое слабое NaCl. Прибавление HJ ускоряет, а прибавление H_2SO_4 замедляет исследуемое превращение в пределах определенных конц-ий. Скорость р-ции растет пропорционально первой степени давления газообразной SO_2. Предполагается, что йод принимает участие в р-ции в атомном виде, образуя «крит. комплекс» SO_2J. Вероятный механизм р-ции: $J_2 \rightleftarrows 2J$; $J + SO_2 \rightleftarrows SO_2J$; $SO_2J + J \rightleftarrows SO_2J_2$; $SO_2J_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2HJ + H_2SO_4$.

A. Fuliński

56760. **Кинетика реакции между йодистым водородом и двуокисью серы на границе фаз жидкость — газ. Витекова, Витек** (Kinetyka reakcji między jodowodorem a dwutlenkiem siarki na granicy faz ciecz — gaz. Witekowa Stanisława, Witek Tadeusz), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 437—447 (польск.; рез. англ.)

Исследована кинетика р-ции на границе фаз между р-ром HJ и газообразным SO_2 согласно ур-нию $HJ + SO_2 \rightleftarrows HJ \cdot SO_2$ (1). Комплекс $HJ \cdot SO_2$ желтого цвета; его конц-ия определялась спектрофотометрически. При давл. ~ 760 *мм* рт. ст. и т-ре 0°—35° прямая и обратная р-ции 1-го порядка; константа равновесия *K* равна 0,319. Скорость р-ции незначительно возрастает при увеличении т-ры. *K* не зависит от давления SO_2, но равновесие устанавливается тем скорее, чем больше давление SO_2. Р-ция (1) экзотермична; комплекс $HJ \cdot SO_2$ при повышении т-ры полностью разлагается.

A. Fuliński

56761. **Об одном замечательном случае химической индукции. Абель** (Über einen bemerkenswerten Fall chemischer Induktion. Abel E.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1107—1109 (нем.)

Р-ция окисления гидроксиламином Ti^{3+} в Ti^{4+} индуцирует окисление гидроксиламином J^- в J_2 (Yost Don M., Zabaro Sydney, J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 1181). Автор предлагает механизм р-ции с участием NH_2^-, NH_2, OH^- и OH в соответствии со своими взглядами на химию радикалов NH_2 (РЖХим, 1955, 25806).

А. Ревзин

56762. **Кинетика реакции окисления тиосульфата перекисью водорода в присутствии вольфрамовой кислоты. Яцимирский К. Б., Нарышкина Е. Ф.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 346—351

Кинетика окисления $Na_2S_2O_3$ с помощью H_2O_2 в присутствии Na_2WO_4 и CH_3CO_2H изучалась при 21° фототурбидиметрич. методом с добавкой $BaCl_2$ по поглощению света образующимся $BaSO_4$. Скорость р-ции описывается ур-нием $d(SO_4{}^{2-})/dt = \chi(H_2WO_4)(H_2O_2)$-$(S_2O_3{}^{2-})^{0{,}736}$, где $\chi = 1{,}35 \cdot 10^5$ *моль/л мин*, увеличивается с ростом (H^+) и уменьшением ионной силы р-ра. Р-ция имеет индукционный период, продолжительность которого обратно пропорциональна конц-ии реагирующих в-в. Из 13 катионов только Cd^{2+}, Fe^{3+} и Cu^{2+} существенно влияют на скорость р-ции. Органич. анионы сильно замедляют р-цию.

А. Ревзин

56763. **Повышенная химическая активность поверхности по сравнению с активностью в объеме в универсальных буферных растворах Бриттона — Робинсона. Пайк, Хаббард** (Increased chemical reactivity of the surface compared with that in the bulk volume of Britton-Robinson universal buffers. Pike Robert G., Hubbard Donald), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 6, 411—414 (англ.)

Разница в хим. активности на поверхности и в объеме универсальных буферных р-ров Бриттона — Робинсона определялась в интервале pH 7—11,8 по изменению интерференционной картины на поверхности полированного стекла Корнинг 015 при частичном погружении его в р-р на 6 час. при 80°. При pH $< 6{,}5$ стекло не может служить индикатором. Разница в активности эквивалентна увеличению эффективной pH на поверхности буферного р-ра и составляет 2,4 pH при pH 7 и 0,2 pH при pH 11,0. Полученные результаты применимы не ко всем р-рам в изученной области pH, а только к данной серии буферных р-ров.

А. Ревзин

56764. **О реакционной способности олефинов. Чирков Н. М., Рустамов Х. Р.**, Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 4, 335—338

На вакуумно-статич. установке изучены термодинамика и кинетика поглощения пропилена и *н*-бутиленов (смесь 75—80% бутилена-1 и 20—25% бутилена-2) H_2SO_4 (I), а также кинетика алкилирования C_6H_6 этими же олефинами в присутствии I. Установлено, что при 75°, конц-ии I 60—85%, начальном давлении олефина 10—300 *мм* рт. ст. реакционная способность C_3H_6

больше, чем C_4H_8. Приведена графич. зависимость логарифма константы скорости от функции кислотности Гамметта. Истинная энергия активации равна $E = E_э + \lambda_0 + \lambda_{H+}$ (для образования кислых эфиров) и $E = E_э + \lambda_б + \lambda_q$ (для образования алкилата), где λ_0, $\lambda_б$ — теплоты испарения олефина и бензола, λ_{H+} — теплота, в экспоненциальной степени которой изменяется конц-ия протона с изменением т-ры, λ_q — теплота образования кислых эфиров из к-ты и растворенного олефина, E и $E_э$ — истинная и эффективная энергии активации. Н. Дабагов

56765. **Влияние кислотной функции на скорость конденсации олефин-формальдегид. Эллен, Кусман** (Influence de la fonction d'acidité sur la vitesse de condensation oléfine-formol. Hellin Michel, Coussemant Fernand), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 26, 2504—2507 (франц.)

Скорость конденсации HCHO с C_3H_6, бутеном-1 и бутеном-2 с образованием соответствующих *м*-диоксанов в водн. р-ре в присутствии 5—45% H_2SO_4 при 60° пропорциональна кислотной функции Гамметта, а не конц-ии к-ты. А. Ревзин

56766. **Влияние кислотных добавок на кинетику реакции ацилирования ароматического амина в инертном растворителе. Литвиненко Л. М., Александрова Д. М.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 321—324

Малые добавки бензойной к-ты (I) ускоряют р-цию ацилирования анилина бензоилхлоридом (II) и бензойным ангидридом (III) в р-ре C_6H_6. Скорость р-ции пропорциональна конц-ии мономера I. При 25° константы скорости некаталитич. р-ций для II 0,0700, для III 0,000816 *л/моль. сек*, каталитич. константы 22,3 и 9,86 *л² моль² сек* соответственно. Энергия активации каталитич. р-ции для III ~ 4000 *кал/моль*. Различие в действии HCl и I на р-цию авторы объясняют тем, что эти к-ты дают с аминами соединения различного типа: I не дает с амином ионного соединения. А. Ревзин

56767. **К вопросу о гидролизе эфиров под действием кислот. Влияние нейтральных солей. Гофман** (Über die Säure-Hydrolyse von Estern. Neutrale Salzwirkung. Hoffmann Paul), Acta phys. et chem., 1955, 1, № 1—4, 15—23 (нем.)

При 15—65° титрометрически измерены скорости w катализированного $HClO_4$ или H_2SO_4 гидролиза этилацетата (I) в присутствии $NaClO_4$ или Na_2SO_4. Получено ур-ние $w = k[I][HA]$, где [HA] — конц-ия к-ты, k — константа скорости; $k = k_0 f$, где k_0 зависит только от т-ры, f — средний коэф. активности соли. При 25° f для Na_2SO_4 с увеличением конц-ии от 0,1 до 3,0 *моль/л* уменьшается от 0,529 до 0,171, а f для $NaClO_4$ — от 0,775 до 0,611. При 25 k_0 равна в случае Na_2SO_4 ~ 0,007, а в случае $NaClO_4$ ~ 0,0106. Из температурной зависимости k определены энтропия ΔS, теплота ΔH и свободная энергия активации ΔG. Величина ΔG (22,8 *ккал/моль*) совпадает в случае Na_2SO_4 и $NaClO_4$ и не зависит от конц-ии соли C; ΔH при увеличении C от 0 до 3 M в случае $NaClO_4$ возрастает от 16,42 до 16,79, а в случае Na_2SO_4 падает от 15,41 до 10,16 *ккал/моль*; $-\Delta S$ при этом в случае $NaClO_4$ падает от 18,03 до 16,63, а в случае Na_2SO_4 возрастает от 22,19 до 41,22 энтр. ед. Г. Королев

56768. **Органические реакции при высоком давлении. III. Распад перекиси бензоила. Уоллинг, Пеллон** (Organic reactions under high pressure III. The decomposition of benzoyl peroxide. Walling Cheves, Pellon Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4786—4788 (англ.)

Р-ция распада перекиси бензоила (I) в р-ре ацетофенона (конц-ия 0,01—0,1 M) при 80° и давл. 1—1500 *атм* имеет 1-й порядок. Константа скорости при 1 *атм* на 22% больше, чем при 1500 *атм*. При давл. > 3500 *атм* скорость р-ции быстро растет с давлением и не ингибируется метилметакрилатом (0,3 M); порядок р-ции > 1. Авторы полагают, что при давлении 3500 *атм* I разлагается по нерадикальному механизму. Начальная скорость распада I в р-ре кумола, содержащем в качестве ингибитора цепного распада 0,2 M стирола (без воздуха) в присутствии Hg при конц-ии I, равной 0,1 M, на 17% выше, чем в отсутствие Hg; р-ция ускоряется автокаталитически. Наблюдается образование тяжелого белого осадка, являющегося, по предположению авторов, органич. Hg-соединением. В тех же условиях при конц-ии I, равной 0,01 M, Hg не влияет на скорость распада I. Часть II см. РЖХим, 1958, 34962. Р. Милютинская

56769. **Дейтерный обмен декаборана с окисью дейтерия и хлористым дейтерием. Хоторн, Миллер** (Deuterium exchange of decaborane with deuterium oxide and deuterium chloride. Hawthorne M. Frederick, Miller John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 754 (англ.)

При дейтерообмене $B_{10}H_{14}$ с D_2O или DCl при комнатной т-ре в р-ре диоксана сначала замещаются на D мостиковые H до $B_{10}H_{10}D_4$, а затем внешние H. В р-ре CH_2Cl_2 обмена не происходит. Авторы считают, что наличие заметного обмена внешних H только в присутствии основных р-рителей указывает на основной катализ внутренней перегруппировки мостиковых H во внешнее положение. А. Ревзин

56770. **Водородный изотопный эффект при ароматическом сульфировании. II. Температурная зависимость. Берглунд-Ларссон** (Isotope effect of hydrogen in aromatic sulphonation. II. Temperature dependence. Berglund-Larsson Ulla), Arkiv kemi, 1957, 10, № 6, 549—560 (англ.)

Измерены скорости сульфирования C_6H_5Br (I), 4-C_6H_5Br (II), меченного D и 4-C_6H_5Br (III), меченного T, олеумом в р-ре $C_6H_5NO_2$ при 0, 25 и 50°. Отношения k_D / k_H (k_D и k_H — уд. скорости сульфирования II и I) при указанных т-рах соответственно равны 0,67, 0,70 и 0,73. k_T / k_H (k_T — уд. скорость сульфирования III) во всех случаях ~0,5. Авторы считают, что установленная очень слабая зависимость k_T / k_H и k_D / k_H от т-ры подтверждает реакционную схему, предложенную ранее. Часть I см. РЖХим, 1954, 46130. Р. Милютинская

56771. **О дейтерообмене с полициклическими ароматическими соединениями. Даллинга, Веррейн-Стюарт, Смит, Маккор** (Über den Wasserstoff-Deuterium — Austausch von mehrkernigen Aromaten. Dallinga G., Verrijn Stuart A. A., Smit P. J., Mackor E. L.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 1019—1027. Diskuss., 1027 (нем.)

Исследован дейтерообмен между полициклич. ароматич. углеводородами (нафталин, антрацен, дифенил, пирен, 1,2-бензантрацен, перилен, трифенилен, хризен) и к-тами в р-рах. В качестве р-рителя использовались тройные смеси $CF_3COOD—D_2SO_4—CCl_4$. Последний компонент вводился для получения гомог. р-ров. Изотопный анализ углеводородов после обмена проводился с помощью масс-спектрометра, что позволило получить данные по относительному содержанию моно-, ди-, три- и т. д. дейтерозамещ. углеводородов, а также определить не только суммарную, но и раздельные скорости обмена неравноценных атомов H в молекулах каждого из углеводородов. Константы скорости изотопного обмена (вычисленные по ур-нию 1-го порядка) линейно зависят от кислотной функции H_0 р-ра. Величины H_0 мало зависят от содержания CCl_4. Рассмотрен вопрос о механизме обменных р-ций между поли-

циклич. ароматич. углеводородами и к-тами с промежуточным образованием карбониевых ионов. Достаточно хорошее совпадение расчетных и опытных данных получается при использовании метода Хюккеля в сочетании с методом самосогласованного поля.

Я. Варшавский

56772. Реакция между **спиртами и хлорангидридами в малополярных растворителях. Хадсон, Стелзер** (The reaction between alcohols and acid chlorides in solvents of low polarity. Hudson R. F., Stelzer I.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 2, 213—221 (англ.)

Изучена кинетика р-ции ацетилхлорида с C_2H_5OH, $C_6H_5CH_2OH$, *изо*-C_3H_7OH, *втор*-C_4H_9OH и *н*-$C_8H_{11}OH$ в циклогексане, CCl_4 и C_6H_6, а также р-ции *п*-нитробензоилхлорида с H_2O, CH_3OH и C_2H_5OH в диоксане. Скорость р-ции и степень ассоциации спирта определялись спектрофотометрически. Во всех случаях скорость р-ции пропорциональна конц-ии ассоциированных друг с другом молекул спирта. В неполярных р-рителях р-ция происходит с молекулой, ассоциированной из трех молекул спирта, в то время как в C_6H_6 в кинетике р-ции значительную роль играют димеризованные молекулы спирта.

А. Ревзин

56773. **Кинетика, продукты и солевые эффекты в реакциях 2,4-динитрохлорбензола с аминами в хлороформе и этаноле. Росс, Финкельштейн** (Rates, products and salt effects in the reactions of 2,4-dinitrochlorobenzene with amines in chloroform and in ethanol. Ross Sidney D., Finkelstein Manuel), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6547—6554 (англ.)

Изучена кинетика р-ции 2,4-динитрохлорбензола (I) в $CHCl_3$ и C_2H_5OH с *н*-бутиламином (II) с образованием N-*н*-бутил-2,4-динитроанилина, с ди-*н*-бутиламином (III) с образованием N,N-ди-*н*-бутил-2,4-динитроанилина, в $CHCl_3$ с 2-фенилэтиламином (IV) с образованием N-2-фенилэтил-2,4-динитроанилина, в C_2H_5OH с пиперидином (V) с образованием N-2,4-динитрофенилпиперидина и с пиридином (VI) с образованием 2,4-динитрофенетола. Выход продуктов (кроме р-ции с VI) составляет 80—96% от теоретического. Добавление NH_4NO_3, $[(C_2H_5)_4N]NO_3$, $[C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3]NO_3$, $[C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3]Cl$, а также $[C_5H_5N]NO_3$ (в случае р-ции с VI) вызывает заметный солевой эффект, в то время как добавление LiCl, $LiNO_3$, $[н\text{-}C_4H_9NH_3]Cl$ (VII) и $[н\text{-}C_4H_9NH_3]NO_3$ (VIII) почти не влияет на скорость р-ции, что для VII и VIII связано с ассоциацией их в ионные пары. Для II—V скорость р-ции подчиняется ур-нию $d[\text{продукт}]/dt = k_1c[\text{амин}] + k_2c[\text{амин}]^2$ (c — конц-ия I); предполагается хиноидный тип промежуточного комплекса; для VI р-ция бимолекулярна.

А. Ревзин

56774. О **механизме каталитической** *цис — транс*-**перегруппировки азобензола. Шульте-Фролинде** (Über den Mechanismus der katalytischen *cis* → *trans*-Umlagerung von Azobenzol. Schulte-Frohlinde Dietrich), Liebigs Ann. Chem., 1958, 612, № 1—3, 131—138 (нем.)

Изучалось каталитич. влияние 74 неорганич. и органич. в-в и разных р-рителей на скорость *цис — транс*-перегруппировки азобензола (I) $\sim$ 25°. В-ва, не обладающие сильнокислыми или окислительно-восстановительными свойствами, не оказывают каталитич. действия. Автор считает, что при катализе акцепторами электронов с переносом одного электрона переходный комплекс образуется в виде иона-радикала, при переносе двух электронов р-ция идет по ионному механизму. В полярных р-рителях некаталитич. р-ция замедляется, каталитич. р-ция ускоряется, т. е. переходные состояния соответственно менее или более полярны, чем исходное состояние. Показано, что при катализе гидразобензолом не происходит переноса H. В отличие от других доноров электронов, при катализе ионами H+ стадией, лимитирующей скорость р-ции, является образование переходного комплекса из продукта присоединения катализатора к I. Каталитич. действие μ-S приписывается радикалоподобным концам цепей полимерной S; в золях S действуют группы SH.

А. Ревзин

56775. **О термической и каталитической** ***цис — транс*- перегруппировке замещенных азобензолов. Шульте-Фролинде** (Über die thermische und katalytische *cis* → *trans*-Umlagerung substituierter Azobenzole. Schulte-Frohlinde Dietrich), Liebigs Ann. Chem., 1958, 612, № 1—3, 138—152 (нем.)

Изучена кинетика *цис — транс*-перегруппировки *п*-йод-, *n,n'*-дихлор-, *п*-хлор-, *п*- и *м*-нитро-, *n,n'*-динитро-, *п*-метокси-, *n,n'*-диметил-, *n,n'*-диметокси-, *п*-диметиламино- и *п*-нитро-*n'*-метоксиазобензола при разных т-рах. Р-ции следуют 1-му порядку; энергия активации E (*ккал/моль*) 20,4—23,0, $\lg A$ (A — предэкспонент в сек.$^{-1}$) 10,2—12. Для перегруппировки азобензола в присутствии катализаторов (тиофенола, тиомочевины и гидразобензола) E 5,5—12,0, $\lg A$ 0,28—7,8. При р-ции *п*-гидроксиазобензола происходит автокатализ с E 5,35, $\lg A$ 0,75. Автор считает, что малые значения A, найденные для некоторых р-ций *цис — транс*-перегруппировок, объясняются каталитич. механизмом протекания этих р-ций; неадиабатич. механизм перехода в триплетное состояние (Magee J. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 677) автор отвергает.

А. Ревзин

56776. **Механизм реакции арилизоцианатов со спиртами и аминами. Часть VI. Предварительное исследование реакции с аминами: комплексообразование с аминами и мочевинами в растворе бензола. Часть VII. Самопроизвольная реакция с аминами. Часть VIII. Катализируемая основаниями реакция с аминами. Бейкер, Бейли** (The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part VI. Preliminary investigations with amines: complex-formation by amines and ureas in benzene solution. Part VII. The «spontaneous» reaction with amines. Part VIII. The base-catalysed reaction with amines. Baker John W., Bailey D. N.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4649—4651; 4652—4662; 4663—4668 (англ.)

VI. Каталитическое воздействие продуктов р-ции $ArNCO + NH_2R \rightarrow ArNHCONHR$ (I) (1) в бензольном р-ре при 20° осложняется влиянием на растворимость I присутствующих в р-ре ArNCO, RNH_2 и третичного амина (B), применяемого в качестве катализатора. Увеличение растворимости I приписывается комплексообразованию между присутствующими в р-ре соединениями, по-видимому, за счет образования водородных связей.

VII. Измерялась кинетика р-ции (1) в сухом бензоле при 20° для четырех систем: 1) Ar = C_6H_5; R = *n*-$C_6H_4CO_2C_2H_5$: 2) Ar = *цикло*-C_6H_{11}; R = C_6H_5; 3) Ar = C_6H_5; R = C_6H_5; 4) Ar = $CH_3OC_6H_4$; R = C_6H_5. Зависимость $1/(a-b)\ln\{(a-x)/a(b-x)\}$ от времени (a и b — начальные конц-ии реагентов, x — конц-ия продукта) имеет сложный в общем случае S-образный вид. Авторы объясняют кинетику р-ции механизмом ArNCO + + A $\rightleftarrows$ комплекс; комплекс + RNH $\rightarrow$ продукты, где A — I или RNH_2. Кинетика усложняется гетерог. факторами. В 1-й стадии р-ция гомогенна. Далее продукт начинает выпадать в осадок, скорость образования которого (r_f) больше скорости осаждения (rd) (имеет место перенасыщение). В следующих стадиях $r_d > r_f$ и, наконец, $r_d = r_f$. В последнем случае р-ция начинает следовать 2-му порядку. Каталитич. действие продукта связывается с его кислотным (а не основным) действием, так как более сильные основания оказыва-

ются менее активными катализаторами, чем продукты.

VIII. Исследование кинетики р-ции в присутствии В в бензоле при 20° показывает, что р-ция развивается по параллельным путям: 1) самопроизвольная р-ция; 2) р-ция, катализируемая продуктом; 3) р-ция, катализируемая В: ArNCO + B $\rightleftarrows$ комплекс; комплекс + + $RNH_2 \rightarrow$ I + B; 4) р-ция, катализируемая одновременно В и продуктом: ArNCO + B + I $\rightleftarrows$ тройной комплекс; тройной комплекс + $RNH_2 \rightarrow$ 2I + B. При $B = N(C_2H_5)_3$ скорость возрастает в порядке $Ar = C_6H_{11} \ll n = CH_3$-$OC_6H_4 < C_6H_5$. При $Ar = C_6H_5$ каталитич. эффект В возрастает с увеличением его основности: $B = N(C_2H_5)_3 > > C_5H_5N$. Диметиланилин оказывает очень слабый каталитич. эффект, что объясняется стерич. затруднениями. Часть V см. Baker J., J. Chem. Soc., 1949, 27.

А. Шилов

56777. **Исследование горения методом кинетической спектроскопии. Норриш** (The study of combustion by kinetic spectroscopy. Norrish R. G. W.), Experientia, 1957, Suppl., № 7, 87—112 (англ.)

Обзор работ автора по применению метода импульсного фотолиза в кинетич. спектроскопии процессов воспламенения смесей $H_2 — O_2$ при изучении образования С в пламенах C_2H_2, окисления H_2S, детонационного воспламенения углеводородов и подавления детонации тетраэтилсвинцом. Библ. 23 назв.

А. Соколик

56778. **Спектроскопическое исследование электронных температур и распределения энергии в пламени. Бройда, Шулер** (Spectroscopic study of electronic flame temperature and energy distributions. Broida Harbert P., Shuler Kurt E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 933—939 (англ.)

Ввиду трудности измерения распределения энергии по электронным уровням для OH и O_2 в пламенах эти измерения проведены для электронного спектра Fe, вводимого в виде ферроцена (дициклопентадиенжелезо). В пламенных газах вне реакционной зоны пламен H_2/O_2 и C_2H_2/O_2 при давл. < 1*атм* и атомарном пламени N/CO при 3,7 *мм* рт. ст. измеренные таким способом электронные т-ры несколько ниже адиабатич. и на 200° выше ротационных т-р OH, что оправдывает использование спектра Fe в качестве «электронного термометра» для пламенных газов. В зоне р-ции углеводородных пламен в спектре Fe появляются линии в пределах длин волн 50 000—60 000 $см^{-1}$, соответствующие электронной т-ре до 10 000° K. В качестве источника энергии этого возбуждения предполагается специфич. для высокотемпературного окисления углеводородов р-ция типа окисления осколков, образующихся при распаде углеводородной молекулы: CH + + O + M $\rightarrow$ CO + M + H. В водородных пламенах, где теплота экзотермич. р-ций $\leqslant$ 116 *ккал* (рекомбинация атомов O), обеспечивается возбуждение в спектре Fe только до 38 000 $см^{-1}$ и повышение т-ры в реакционной зоне до 3325° K (вместо адиабатич. 3100° K).

А. Соколик

56779. **Спектроскопическое исследование предпламенных реакций *н*-гептана в двигателе на режиме прокрутки. Пайпенберг, Панке** (Spectrometric investigations of *n*-heptane preflame reactions in a motored engine. Pipenberg K. J., Pahnke A. J.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 2067—2072 (англ.)

Спектроскопическое исследование предпламенных р-ций при сжатии воздушных смесей *н*-гептана в цилиндре двигателя (ASTM) производилось с помощью спец. спектрографа и системы затворов, допускающих определение спектров испускания и поглощения в данной фазе цикла или изменение по времени интенсивности в данной части спектра. На основании анализа спектров в УФ-области, близкой к ИК- (1—3,5 μ) (ИК-1) и ИК-частям спектра (1,5—10 μ) (ИК-2) приводятся характеристики продуктов для последовательных стадий многостадийного самовоспламенения — холодного пламени (ХП), следующего за ним голубого пламени (ГП) и предшествующего горячему воспламенению интенсивного голубого пламени (ИГП). В ХП спектр испускания в УФ тождествен со спектром возбужденного CH_2O; в ИК-1 имеются полосы H_2O, CO_2, CH и отсутствуют полосы при 2,92 μ, соответствующие колебаниям перекисной связи O—H (даже при введении добавки *трет*-бутилгидроперекиси); в ИК-2 обнаружены полосы H_2O, CO_2, CO, углеводородов и карбонильных групп. В ГП интенсивность полос CH_2O^* снижается в ~ 3 раза, но усиливается интенсивность ИК-1 и ИК-2 спектров. В ИГП в УФ имеются полосы CO_2, CH_2O и HCO, наложенные на континуум CO. ИК-спектр аналогичен горячему пламени, но без полос CH (2,3—2,4 μ) и полос OH, что указывает на переходной характер ИГП между ХП и горячим пламенем. Интенсивность излучения 5,8 μ, соответствующая карбонильным соединениям, снижается при переходе от ХП к ИГП; при добавке ТЭС остается неизменной в ХП и возрастает в ИГП.

А. Соколик

56780. **Термическая реакция между водородом и двуокисью азота. Часть 4. Тепловое воспламенение H_2 и NO_2. Ашмор, Левитт** (The thermal reaction between hydrogen and nitrogen dioxide. Part 4. Thermal ignitions of hydrogen and nitrogen dioxide. Ashmore P. G., Levitt B. P.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 3, 390—393 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 3776), определены границы воспламенения смесей H_2 и NO_2 в зависимости от состава при т-рах 516—570°. Анализ результатов при помощи ур-ния Франк-Каменецкого (Диффузия и теплопередача в химической кинетике. АН СССР, 1947) показывает, что воспламенение является по характеру тепловым и подчиняется такому же закону скорости, что и найденный для более низких т-р. NO оказывает ингибирующее действие на р-цию, повышая предел воспламенения. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 73938.

А. Золотаревский

56781. **Исследование кинетики реакции $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ в интервале температур 2000—3000° K в ударной трубе с одиночным импульсом. Глик, Клейн, Скуайр** (Single-pulse shock tube studies of the kinetics of the reactions $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ between 2000—3000° K. Glick H. S., Klein J. J., Squire W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 850—857 (англ.)

Для исследования кинетики р-ции $N_2 + O_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2NO$ при высоких т-рах применена методика ударной трубы с одиночным температурным импульсом — нагревом реагирующего газа в ударной волне (УВ), отраженной от закрытого конца, с последующим быстрым охлаждением продуктов в волне разрежения. Спец. подбором состава сжатого газа исключается вторичное отражение УВ от сжатого газа (Ar, Kr, Ar + He) и обеспечиваются неизменные энтальпия и давление реагирующего газа до начала разрежения. При расчете т-ры в УВ авторы принимают, что времена релаксации для всех степеней свободы малы, а время р-ции велико, по сравнению с длительностью пребывания газа в отраженной УВ, т. е. пренебрегают нагревом газа в процессе р-ции. Величина k_2, определенная по анализу продуктов р-ции, уменьшается с увеличением конц-ии воздуха в Ar или в Kr ~ $[O_2]^{-1/2}$. С учетом этой зависимости получены значения энергии активации для k_2 92 и k_1 135 *ккал/моль* при $\Delta H_{2500^\circ} =$ = 75,8 *ккал/моль*, что близко к величинам, полученным Зельдовичем (Acta physicochim. URSS, 1946, 21, 577),

и подтверждает предложенную им цепную схему окисления через атомы O. А. Соколик

56782. **О критических условиях поджигания горючих газовых смесей нагретыми твердыми телами. Розловский А. И.**, Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 4, 651—654

Критические условия поджигания газовых смесей нагретыми поверхностями, формулированные Зельдовичем с пренебрежением зависимостью скорости р-ции от конц-ии смеси, уточняются, принимая 1-й порядок относительно недостающего компонента. При расчете крит. условий поджигания вместо скорости р-ции используется нормальная скорость пламени у пределов распространения. Проведенные таким способом расчеты проверены на эксперим. данных (Silver R. S., Philos. Mag., 1937, 23, № 156; Paterson S., Philos Mag., 1939, 28, № 186, 1; 1940, **30**, № 203, 437) по воспламенению газов от нагретых шариков. А. Соколик

56783. **Химическая кинетика в воздухе при высоких температурах. Проблема сверхзвуковой аэродинамики. Фельдман** (The chemical kinetics of air at high temperatures: a problem in hypersonic aerodynamics. Feldman Saul), 1957 Heat Transfer and Fluid Mech. Inst. Stanford, Calif., s. a., 173—192 (англ.)

В ударной трубе с плоской пластиной с острым краем и телом клинообразной формы, помещенными в потоке, исследовалась степень установления термодинамич. равновесий диссоциации в воздухе, нагреваемом при движении в нем тел со сверхзвуковыми скоростями. Характеристика течения осуществлялась с помощью шлирен-фотографий волн Маха. Сопоставление опытов с расчетом показывает, что скорость диссоциации достаточно велика для установления термодинамич. равновесий в ударной волне, набегающей на препятствие. А. Соколик

56784. **Горение и детонация в газах. Грейфер, Купер, Гибсон, Мейсон** (Combustion and detonation in gases. Greifer B., Cooper J. C., Gibson F. C., Mason C. M.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 3, 289—294 (англ.)

Методом высокоскоростной непрерывной развертки (до 0,7 *мм/мксек*) в комбинации со шлирен-методом исследовались переход дефлаграционного горения в детонацию и распространение стационарной детонационной волны (ДВ) в кислородных смесях CO и H_2. В индукционном периоде, предшествующем возникновению стационарной ДВ, зарегистрированы аккумуляция последовательных волн сжатия в ударную волну, раздельное распространение ударной волны и следующего за ней фронта пламени, последовательные самовоспламенения газа, непосредственно предшествующие возникновению ДВ. Полосатая структура за фронтом ДВ обнаружена не только для спиновой (в смесях CO), но и для неспиновой детонации (в стехиометрич. смеси H_2/O_2), в последнем случае с частотой $\sim$ 1 *Мгц*. Авторы предполагают, что прерывный механизм распространения ДВ с образованием последовательных ДВ является общим для любой стационарной ДВ. А. Соколик

56785. **Элементарный вывод законов течения при детонации. Рот** (Die elementare Ableitung der Strömungsgesetze der Detonation. Roth J. F.), Explosivstoffe, 1958, 6, № 2, 23—31; № 3, 45—54 (нем.)

56786. **Применение радиоактивных индикаторов для изучения явления формы порохового заряда. Брайан, Эйклбергер, Мак-Доналд, Зигман** (Application of radioactive tracers to the study of shaped charge phenomena. Bryan G. M., Eichelberger R. J., MacDonald D., Zigman P. E.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 10, 1152—1155 (англ.)

С помощью изотопа Fe^{59} изучена скорость струи пороховых газов при выстреле в зависимости от формы порохового заряда и положения данного элемента струи относительно оси струи. Э. Чудинов

56787. **Температура пламени одиночной капли жидкого топлива. Гуревич М. А., Штейнберг В. Б.**, Ж. техн. физ., 1958, 28, № 2, 394—401

Т-ра (*T*) горящей капли жидкого топлива, падающей в вертикальной трубчатой печи, измерялась с помощью оптич. цветового пирометра, основанного на применении двух фотоэлементов с резко различными кривыми спектральной чувствительности и спец. схемы, позволяющей производить измерения при малой силе света пламени. Наблюдалось понижение *T* с возрастанием диаметра капель, увеличение *T* с возрастанием конц-ии O_2 в атмосфере, слабое повышение *T* с пройденным каплей расстоянием. Измеренные т-ры более чем на 500° ниже вычисленных по диффузионной теории. А. Соколик

56788. **О значении диффузии через поры при восстановлении железной руды. Богданди, Янке** (Über die Bedeutung der Porendiffusion bei der Reduktion von Eisenerzen. Bogdandy Ludwig von, Janke Wolgang), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1146—1153; исправление, 1958, 62, № 1, 105 (нем.)

Весовым методом измерена скорость восстановления шведской железной руды с относительным объемом пор 19%, в зависимости от т-ры (400—900°), скорости потока (4—28 *см/сек*), состава газа-восстановителя, степени восстановления руды и от размеров кусков (3—31 *мм*). Микроскопич. исследования показали наличие резко выраженного фронта р-ции $FeO + H_2 = Fe + H_2O$. При 600—900° скорость восстановления определяется скоростью диффузии газа через поры от фронта р-ции наружу. Температурный коэф. процесса равен температурному коэф. диффузии. При т-ре $< 600°$ скорость процесса определяется скоростью хим. р-ции на границе фаз. При малых размерах кусков руды (диам. < 5 *мм*) процесс протекает в кинетич. области при т-рах $\leqslant 800°$. Исходя из диффузионного механизма процесса при 600—900°, авторы выводят выражение для скорости восстановления. Е. Валов

56789. **Зависимость порядка реакции от исходных условий в гетерогенных системах. Случай термического разложения бромной меди. Барре, Перре** (L'ordre en fonction des données initiales en cinétique des systèmes héhérogènes. Cas de la décomposition thermique du bromure cuivrique. Barret Pierre, Perret René), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 9, 903—905 (франц.)

Исследована кинетика термич. разложения при 140° навески $CuBr_2$ (80 *мг*), помещенной в вакууме ($\sim 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) в чашечку кварцевых пружинных микровесов с зеркальным отсчетом. Показано, что порядок р-ции *n* можно найти из ур-ния $\lg V = n \lg C/C_0$ (*V* — угол наклона касательной к кривой разложения, C/C_0 — степень разложения); *n* равно $^1/_3$—1 в зависимости от условий опыта. При постоянной внешней поверхности образца истинный порядок р-ции равен нулю, т. е. начальная скорость не зависит от кол-ва в-ва, а первичный механизм р-ции обусловлен явлениями на поверхности. В. Вассерберг

56790. **Образование δ-фазы при окислении α-Ti. Конч, Конч-Дери** (Formation of the delta-phase by oxidation of α-titanium. Koncz I., Koncz-Déri M.), Period. polytechn., 1957, 1, № 1, 67—87 (англ.)

Окисление йодида титана исследовано при 570—820° и давл. 2—5 *мм* рт. ст. в чистом O_2 в течение 210 мин. Плотные, прочно связанные с поверхностью слои окисла обладают выпрямительными свойствами. Рентгенографически установлено в этих слоях при-

сутствие δ-фазы Ti с тетрагон. кристаллич. ячейкой, *a* 3,20 и *c* 5,12 А. Определены коэф. диффузии O_2 в α-Ti при 790—840°, равные соответственно 10^{-11} и $5 \cdot 10^{-11}$ *см²сек*$^{-1}$. Предложено возможное объяснение механизма окисления. Резюме авторов

56791. К вопросу о связи между подвижностью ионов в решетке окислов и скоростью изотопного обмена. Елович С. Ю., Марголис Л. Я., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 129—132. Дискус., 134—142

Изучены кинетика взаимодействия CO с образцами MnO_2 (I) с различной степенью отклонения от стехиометрич. состава при 20° и изотопный обмен (ИО) между CO_2 и I в условиях протекания р-ции между CO и $O^{16}O^{18}$. Установлена повышенная подвижность атомов O в образцах I с недостатком O в решетке. В связи с этим обнаруженное отсутствие заметного влияния содержания O в решетке I на скорость хемосорбции CO свидетельствует, по мнению авторов, что диффузия O в решетке I не является лимитирующей стадией хемосорбции CO. Установлено также, что чем больше O в решетке, тем больше скорость ИО. Авторы обращают внимание на важность учета стехиометричности твердых окислов как при изучении процессов ИО, так и при изучении механизма каталитич. р-ций изотопными методами. М. Сахаров

56792. Полупроводимость и катализ. Феншем (Semiconductivity and catalysis. Fensham Peter J.), Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1957, 11, № 3, 227—245 (англ.)

Обзор. Библ. 85 назв. А. Ш.

56793. Электропроводность и каталитическая активность смешанных катализаторов MgO — CdO. Белянский, Дерень, Хабер, Вилькова (The electric conductivity and catalytic activity of MgO — CdO mixed catalysts. Bielański A., Dereń J., Haber J., Wilkowa T.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 6, 673—678 (англ.; рез. русск.)

Изучено дегидрирование этилового спирта на смешанном катализаторе CdO — MgO (в соотношении 1 : 1,7). Одновременно проведены измерения электропроводности. После предварительного прогрева на воздухе до 500° катализатор в интервале 100—500° не обнаруживает изменения электропроводности с т-рой. Выход р-ции и изменение логарифма проводимости ($|\Delta \lg \sigma|$) под действием смеси паров этилового спирта и H_2O постоянного состава также не зависят от т-ры в интервале 200—300°. Эти факты, по мнению авторов, находятся в полном согласии с точкой зрения, что кол-во носителей тока в катализаторе до начала р-ции влияет на адсорбционные равновесия, устанавливающиеся на его поверхности и, тем самым, на выход р-ции. При 450° происходит восстановление CdO с последующим испарением металлич. Cd. Восстановленный катализатор проявляет очень слабую каталитич. активность и имеет высокое электрич. сопротивление. Показано, что найденная ранее (РЖХим, 1957, 53997) связь между выходом р-ции и $|\Delta \lg \sigma|$ остается линейной не только при изменении т-ры, но и при изменении состава смеси паров спирта и воды. В. Фролов

56794. Металлические катализаторы в промышленности. III. Мадьяр (Fémkatalízis a műszaki gyakorlatban. III. Kontakt reakciók mechanizmusa. Magyar Miklós), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 1, 1—5 (польск.)

Для выяснения механизма гетерог. каталитич. р-ций на металлах следует рассматривать адсорбцию, поверхностную р-цию и десорбцию как единый элементарный процесс. Пользуясь методом Боденштейна, можно вывести ур-ния для скорости р-ций, подобно тому как это делается для стационарных р-ций. Правильность предложенного метода показана на примере разложения NH_3 и окисления C_2H_4. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 46026. Резюме авторов

56795. Приготовление и свойства некоторых катализаторов дейтерообмена между водородом и водяным паром. Бриголи, Черраи, Ренцони, Сильвестри (Preparazione e comportamento di alcuni catalizzatori per la reazione di scambio isotopico del deuterio fra idrogeno e vapor d'acqua. Brigoli B., Cerrai E., Renzoni R., Silvestri M.), Nuovo cimento, 1957, 5, Suppl., № 3, 479—539 (итал.)

Приведены результаты испытания 65 различных катализаторов для р-ции $HDO + H_2 \rightleftharpoons HD + H_2O$, приготовленных путем смешивания формиата Ni с бентонитом, пропиткой силикагеля р-рами формиата и нитрата Ni с последующим восстановлением в H_2 при 300—400°, нанесением Pd на силикагель, Pt на силикагель и активный уголь, Fe и Fe + Cr_2O_3 на пемзу. При 80—100° наиболее активными оказались катализаторы, содержащие Pt, активность которых на ~2 порядка выше, чем у катализаторов, содержащих Ni; Pd-катализатор малоактивен. Катализаторы, содержащие ~ 26% Fe или ~24% Fe + 2,4% Cr_2O_3, активны при 400—500°. В. Щекин

56796. Исследование синтеза Фишера — Тропша. XVII. Изменения железных катализаторов во время предварительной обработки и синтеза. Стейн, Томпсон, Андерсон (Studies of the Fischer—Tropsch synthesis. XVII. Changes of iron catalysts during pretreatment and synthesis. Stein Karl C., Thompson Gordon P., Anderson Robert B.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 928—932 (англ.)

Изучены изменения уд. поверхности (*S*), объема пор (V_1), истинного объема (V_2) и хим. состава Fe-катализаторов (К), происходящие в результате предварительной обработки К и проведения на них синтеза углеводородов под давлением. *S* и V_1 осажденного Fe_2O_3 с добавками CuO и K_2CO_3 (K_1) и плавленого Fe_3O_4 с добавками MgO и K_2O (K_2) после проведения синтеза сокращаются до очень малых величин, по-видимому, вследствие почти полной закупорки пор высокомолекулярными продуктами синтеза. После экстракции этих продуктов использованный в синтезе K_1 снова приобретает исходные хим. состав и структуру. После проведения синтеза на K_2 содержащееся в нем металлич. Fe в значительной степени окисляется, и частично превращается в карбид. Повышенные значения V_2, обнаруженные у K_2, восстановленных после проведения синтеза, авторы приписывают действию следов C и O, оставшихся после восстановления и стабилизирующих расширение решетки, происходящее во время синтеза. Авторы приходят к выводу, что активная зона К ограничивается лишь тонким поверхностным слоем его зерен. Часть XV см. РЖХим, 1958, 49650. М. Сахаров

56797. К вопросу о механизме процесса конверсии окиси углерода водяным паром. Сигов С. А., Ибрагимов Ю. И., УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия Фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 21—27 (рез. узб.)

Р-ция $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ изучена в проточной системе при 300—500°, объемных скоростях *V* 600—1500 час.$^{-1}$, в присутствии α-Fe_2O_3, промотированной окислами хрома и алюминия. На свежем катализаторе кол-во образующегося CO_2 вначале превышает кол-во образующегося H_2, и лишь через определенный период времени (напр., 7 час. при 350° и $V = 600$ час.$^{-1}$) катализатор начинает работать устойчиво. Катализатор, обработанный вначале при т-рах > 400°, значительно менее активен, чем обработанный при более низких т-рах, и активность его быстро

падает. Регенерация такого катализатора воздухом при 600° в течение 2 час. (с последующей обработкой исходной смесью при низких т-рах) приводит к той же активности, что и обработка при низких т-рах. Рентгеновский анализ катализатора после его работы указывает на присутствие в основном Fe_3O_4. Авторы считают, что первой стадией процесса является взаимодействие CO с Fe_2O_3 с образованием Fe_3O_4, представляющей собой активную форму катализатора. Низкую активность катализатора, обработанного при высоких т-рах, авторы связывают с образованием углерода за счет р-ции Будуара и рекомендуют для получения катализатора с устойчивой высокой активностью вести восстановление катализатора при 300—350°.

С. Киперман

56798. **Исследование влияния условий катализа на содержание серы в барий-алюмо-ванадиевом сернокислотном катализаторе. Корнейчук Г. П., Ройтер В. А., Стукановская Н. А., Рзаев П. Б., Жигайло Я. В.**, Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 329—336

Изменение содержания S в барий-алюмо-ванадиевом сернокислотном катализаторе (К) в зависимости от условий его контакта со смесями SO_2 (I) + воздух изучено методом радиоактивных индикаторов с использованием I, меченной S^{35}. Установлено, что изменение конц-ии I в смесях I с воздухом, использованных для обработки К при 500°, не оказывает заметного влияния на кол-во S, связываемой К. При обработке К смесями I + воздух одинакового состава кол-во S, связываемой К, при изменении т-ры от 460 до 550 проходит через минимум при 510°. Изменение содержания S в К не оказывает заметного влияния на каталитич. активность К.

М. Сахаров

56799. **О каталитических реакциях на поверхности твердых амидов кальция и калия. Шатенштейн А. И., Дубинский Ю. Г., Яковлева Е. А., Гостунская И. В., Казанский Б. А.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 104—106

В статич. условиях при 70° изучен H — D-обмен (О) между 2-метилбутеном-1 (I) и C_6H_6 (II) и твердыми $Ca(ND_2)_2$ (III) и KND_2 (IV). На 1 моль углеводорода брали 5—12 молей III и 4—8 молей IV. О между I и III и I и IV протекает с заметной скоростью (при 9 час. контакта с III конц-ия D в H_2O, полученной при сожжении I, достигает 11,3 ат.%), но равновесие р-ции изомеризации I с перемещением двойной связи достигается при этом значительно быстрее, чем равновесие О. О между II и IV происходит легче, чем между I и IV. Авторы считают, что эти результаты, в сопоставления с ранее полученными (РЖХим, 1957, 11593; 50768), свидетельствуют о принадлежности О и изомеризации алкенов с перемещением двойной связи к классу кислотно-основных р-ций и о протекании этих р-ций по одному и тому же механизму в гомог. и гетерог. условиях.

М. Сахаров

56800. **Исследование алюмосиликатных катализаторов методом радиоактивных индикаторов и рентгенографического анализа. Мелик-Заде М. М., Исмаилов И. М., Ханларова А. Г., Бузова Н. Г., Сафаралиева И. Г.** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I. Баку, 1957, 95—96

56801. **Ионный обмен на алюмосиликатных катализаторах в потоке щелочи при малых временах контакта. Панченков Г. М., Грязнова З. В., Кувшинников И. М.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6, 1276—1279

В динамич. условиях исследована кинетика ионного обмена между р-рами LiOH, NaOH и KOH и алюмосиликатными катализаторами: промышленным, состава (в %) $14Al_2O_3 + 86SiO_2$ (К-1) и состава $37Al_2O_3 + 63SiO_2$, приготовленным смешением гидрогелей и последующей сушкой при 100° (К-2). Некоторые порции К-1 и К-2 прокаливали при 500, 750, 1100 и 1300°. Кривая насыщения в начальном участке в большинстве случаев имеет вид ломаной прямой, первый участок которой соответствует нейтр-ции легкодоступных поверхностных обменноспособных центров, а второй участок — нейтр-ции центров, находящихся в глубине пор катализатора. По положению точки излома можно определять кол-во поверхностных ионов водорода. Авторы считают, что путем нейтр-ции алюмосиликатного катализатора р-ром щелочи можно легко и быстро определять конц-ию активных центров на его поверхности, но указывают, что этот метод пригоден лишь при больших различиях в скоростях ионного обмена на поверхности катализатора и в глубине пор.

В. Вассерберг

56802. **Влияние состава алюмосиликатных катализаторов на реакции гидратации диэтилового эфира и дегидратации этилового спирта. Антипина Т. В., Исаев О. В.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2245—2252 (рез. англ.)

Изучена кинетика гидратации эфира и дегидратации C_2H_5OH на алюмосиликатах разного состава и на образцах, обработанных щелочью, при т-ре 400°. Показано, что степень превращения эфира в C_2H_4 при гидратации эфира ниже на $^1/_3$, чем степень превращения спирта в C_2H_4 при дегидратации спирта C_2H_4. Установлено, что с уменьшением процента окиси алюминия выход C_2H_4 при гидратации эфира незначительно возрастает, а при дегидратации спирта — линейно уменьшается.

Резюме автора

56803. **Каталитическая гидрогенизация этилена на испаренном никеле. Фосс, Эйринг** (Catalytic hydrogenation of ethylene over evaporated nickel. Foss John G., Eyring Henry), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 103—105. Discuss., 105—106 (англ.)

Скорость гидрирования C_2H_4 на напыленных пленках Ni в статич. системе при т-рах 0°—96° и давл. 0,03—300 *мм* рт. ст. пропорциональна давлению H_2 и не зависит от давления C_2H_4. Каталитич. активность пленок стабильна, если исходные газы подвергнуты тщательной очистке с помощью жидкой смеси Na и K. Стабильность в течение длительного времени достигается обработкой Ni-пленок в промежутках между опытами в атмосфере H_2 (при 50 *мм* рт. ст.) при 250—300° в течение 30 мин. На Ni-пленках, предварительно прогретых при 190° в C_2H_4 при давл. 10 *мм* рт. ст., получаются хорошо воспроизводимые результаты. Энергия активации E как на свежих пленках, так и на работавших >4 дней равна ~ 8 *ккал/моль*. Отличие полученного значения E от найденных ранее значений 10,2—10,7 (РЖХим, 1956, 9400; 9401; Beeck O., Disc. Faraday Soc., 1950, 8, 118), по мнению авторов, обусловлено или науглероживанием пленок при обработке их в C_2H_4, или отравлением примесями, покрывающими преимущественно места поверхности, характеризующиеся высокими теплотами адсорбции.

С. Киперман

56804. **Каталитическое гидрирование ацетальдегида. Су Цзы-хэн, Чжан Хуа, Хэ Чжень-юй, Ван Хуэй-цзюнь, Янь Чжи-гуан**, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 13, 404—405 (кит.)

56805. **Изучение действия промоторов при получении нитрилов путем каталитической дегидратации. Земплен, Дёри** (Katalizátor — promótorok hatásának tanulmányozása nitrilek dehidratálásos előállításánál. Zemplén Géza, Dőry István), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 127—130 (венг.)

При 450° изучено получение ацето- и пропионитрилов из карбоновых к-т и NH_3 на образцах силикагеля, содержащих 0,1—3% различных добавок: $(CH_3O)_3B$; $(C_2H_5)_3SiOCOCH_3$; $(CH_3)_2SO_4$; $POCl_3$, CO_2O_3; Fe_2O_3, CaO, TiO_2. Установлено, что первые 3 добавки действуют как ингибиторы, $POCl_3$ не влияет на каталитич. активность силикагеля, а остальные добавки являются промоторами. С. Розенфельд

56806. **Кинетика гидрирования бутилена на хромово-алюминиевом катализаторе. Любарский Г. Д., Ермакова С. К., Пшежецкий С. Я.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1492—1500 (рез. англ.)

Скорость р-ции w гидрирования C_4H_8 в проточной системе при 220—400° в присутствии окисного Cr-Al-катализатора следует ур-нию $w = kc_б^{0,5}c_в$, где $c_б$ и $c_в$ — соответственно конц-ии C_4H_8 и H_2, k — константа. Энергия активации при т-рах ⩽340° равна 10 000 ± ± 1000 *кал/моль* и при высоких т-рах 2500 *кал/моль*, что, по мнению авторов, обусловлено уменьшением активности катализатора при его прогрессирующем осмолении. Отношение констант скоростей прямой и обратной р-ций по порядку величины соответствует значениям констант равновесия системы C_4H_{10}—C_4H_8—H_2. С. Киперман

56807. **Каталитическое дегидрирование изопентенов в изопрен. I. Усов Ю. Н., Скворцова Е. В., Кувшинова Н. И., Еловатская Л. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2721—2725

Изучена активность катализаторов, содержащих (в %) Cr_2O_3 0—63, Al_2O_3 28—94, MoO_3 0—10, MgO 0—10, K_2CO_3 3—4,7, по отношению к дегидрированию изопентенов в изопрен (I) в проточной системе при 600°, объемной скорости 500 час.$^{-1}$ и 7-кратном разбавлении реакционной смеси азотом. Увеличение содержания Cr_2O_3 или введение K_2CO_3, MoO_3 или MgO повышает выход I. Оптимальным оказался катализатор, содержащий (в %) 8,1 Cr_2O_3, 87,2 Al_2O_3 и 4,7 K_2CO_3, дающий устойчивый выход I 30—35%. С. Киперман

56808. **Механизм каталитического действия катализатора закись никеля на силикатах по отношению к полимеризации этилена. Одзаки** (Ozaki Atsumu), Сёкубай, Catalyst, 1957, № 14, 65—68 (японск.; рез. англ.)

При нагревании в вакууме NiO, нанесенной на глину, повышается активность этого катализатора по отношению к полимеризации C_2H_4. Сорбция эфира, H_2O или CO дезактивирует катализатор. Р-ция на катализаторе, предварительно обработанном дейтерием, приводит к появлению дейтерия в продуктах полимеризации за счет изотопного обмена поверхности катализатора с C_2H_4 или полимером. Как указывают авторы, активация катализатора обусловлена его дегидратацией, а дезактивация — изменением относительной адсорбционной емкости его компонентов. Предполагается, что адсорбированный C_2H_4 частично взаимодействует с атомами Н поверхности катализатора. По резюме автора

56809. **Смешанный катализатор, состоящий из закиси никеля и кремнезема. V. Соотношение между составом катализатора и активностью катализатора закись никеля на кремнеземе по отношению к полимеризации этилена. Одзаки,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 888—892 (японск.)

Часть IV см. РЖХим, 1956, 39093.

56810. **О реакции полимеризации и циклизации изобутилена. Рапопорт И. Б., Флид Р. М., Лис К.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 244—247

Пропускание струи изобутилена (I) над MoO_3, нанесенной на Al_2O_3, приводит при 125—450° к частичному образованию жидких продуктов полимеризации и ароматизации I. При т-рах⩽200° образуются димеры, тримеры и другие полимеры с т. кип. ⩾72—170°; при более высоких т-рах наблюдается также и ароматизация с образованием ксилолов. При 400° во фракции с т. кип. 132—148° содержится ~90% ароматич. углеводородов (25% *n*-ксилола, 35% *м*-ксилола и 30% *о*-ксилола), выход *n*- и *м*-ксилолов ~ 6 *г* на 1 *м*³ газа. При высоких т-рах активность катализатора постепенно снижается. Активность катализатора восстанавливается при прокаливании на воздухе или в инертном газе с примесью 5% O_2 при 450—500°. С. Киперман

56811. **Каталитические превращения пентена-1. Шуйкин Н. И., Тулупов В. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1448—1454

Исследованы превращения пентена-1 в контакте с андалузитом, силикатами Zn и Mg, закисью марганца, силикагелем и Pt, нанесенной на силикагель, при т-рах 300—500°. Показано, что в этих условиях главным образом имеет место изомеризация пентена-1 в пентен-2; при этом одновременно происходят изомеризация скелета и перераспределение водорода с образованием небольших кол-в диенов и пентанов. Резюме авторов

56812. **Каталитический гидрогенолиз сильвана на различных катализаторах. Шуйкин Н. И., Бельский И. Ф.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 330—332

Исследован парофазный гидрогенолиз сильвана в проточной установке над катализаторами 15% Pt на угле (I), 10% Pd на угле (II), хромит меди (III), 30% Ni на Al_2O_3 (IV) и скелетный Ni-катализатор (V). На I р-ция проходит селективно: разрывается эфирная связь 1—5 в ядре сильвана и образуется пентанон-2. На II проходит в основном гидрирование двойных связей и лишь в малой степени гидрогенолиз связи 1—5; III малоактивен и также проводит гидрогенолиз связи 1—5. На IV легче протекают процессы глубокого распада фуранового кольца с образованием продуктов сложного состава (15% кетонов, остальное — непревращенный сильван, *н*-пентан и высококипящие соединения). На V проходит как гидрогенолиз связи 1—5, так и сопряженный разрыв связей 1—5 и 4—5 (с образованием метилэтилкетона) и связей 1—5 и 3—4 (с образованием ацетона). В. Вассерберг

56813. **Кинетика парофазного синтеза винилацетата. Ямада** (Yamada Noboru), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 252—255 (японск.)

Синтез винилацетата из ацетилена и CH_3COOH в присутствии катализатора $(CH_3COO)_2Zn$, нанесенного на активный уголь, исследован при 160° статич. методом. Скорость р-ции определяется стадией, протекающей на поверхности катализатора.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 19, 14395. T. Katsurai

56814 Д. **Гидрогенизация тройных смесей непредельных соединений. Рахимова Б. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Среднеаз. политехн. ин-т, Ташкент, 1958

См. также: раздел Производство катализаторов и сорбентов **и рефераты:** Реакционная способность и строение 56405, 56406, 57300, 57301, 59756. Кинетика и механизмы р-ций 56462, 56544, 56682, 56686, 56815, 56817, 56821, 56848, 56892, 56893, 56923, 56946, 56998, 57302—57329, 57334, 57783, 57784, 59742, 59743, 59745, 59755, 59758, 59761, 59781. Гетерогенный катализ: органич. 57335, 57338, 57341. Произ-во и св-ва катализаторов 57250, 57316, 58373, 58383, 58680—58682, 58709, 58756, 58762. Каталитические процессы 58719, 58750, 58752, 58753. Др. вопр.: установки для конверсии 58747, 58748; адсорбция 56906, 56914

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

56815. **Изучение переноса энергии с помощью кинетической спектроскопии. Некоторые соображения по поводу статьи Липскомба, Норриша и Траша (P.R.S. 1956, 233 A, 455), касающиеся колебательно-возбужденного кислорода. Норриш** (The study of energy transfer by kinetic spectroscopy. Some reflections of the paper by Lipscomb, Norrish and Thrush (P.R.S. A. 233, 455, 1956) relating to vibrationally excited oxygen. Norrish R. G. W.), Mém. Soc. roy. sci roy. sci. Liège, 1957, 18 Fasc. uniq., 419 (англ.)

В связи с фотолизом NO_2 и ClO_2, при котором протекают р-ции типа $O + NO_2 = NO + O_2^*$, исследована эффективность дезактивации O_2 различными молекулами. Переход энергии осуществляется легче всего при резонансе между колебательными уровнями этих молекул и кислорода или при наличии свободных радикалов. А. Чемоданов

56816. **Оптимальные условия образования озона при действии резонансного излучения ртути и квантовый выход этой р-ции. Чэнь Ши-вэй** (Chen Shih-wei), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 3, 179—187 (кит.; рез. англ.)

При атмосферном давлении образование O_3 из O_2 вызвано линией 1849,6 A, но не линиями 2537,5 или 2530 A, как предполагалось ранее. Присутствие молекулы O_4 или $(O_2)_2$ не влияет на образование O_3. Предложен механизм р-ции: $O_2(^3\Sigma_g^-) + 1848{,}6A \rightarrow 2O(^3P)$; $O_2(^3\Sigma_g^-) + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M$. Квантовый выход равен 1,87, значительно уменьшается с уменьшением скорости потока O_2 и слабо уменьшается с увеличением т-ры. Примесь N_2 слабо влияет на квантовый выход. Для промышленного получения O_3 можно пользоваться сухим воздухом как источником O_2 и облучение (1849,6 A) вести при комнатной т-ре и атмосферном давлении при умеренной скорости газового потока. Резюме авторов

56817. **Импульсный фотолиз окиси хлора. Эджкум, Норриш, Траш** (The flash photolysis of chlorine monoxide. Edgecombe F. H. C., Norrish R. G. W., Thrush B. A.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A243**, № 1232, 24—32 (англ.)

При импульсном фотолизе окиси хлора ClO_2 в присутствии большого избытка инертного газа образуются Cl_2, O_2 и промежуточный продукт — радикал ClO. Предложен механизм процесса фотолиза, включающий радикал с короткими цепями, носителями которых являются ClO и Cl. Вычислены константы (*л/моль сек*) скоростей р-ций $ClO + ClO = Cl_2 + O_2$ $2{,}4 \cdot 10^7$; $ClO + Cl_2O = ClO_2 + O_2$ 10^5 и $ClO + Cl_2O = Cl + O_2 + Cl_2$ $5{,}3 \cdot 10^4$. И. Верещинский

56818. **Фотолиз метилцианида при 1849 A. Мак-Элчеран, Вейнен, Стиси** (The photolysis of methyl cyanide at 1849 A. McElcheran D. E., Wijnen M. H. J., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 321—329 (англ.)

Фотолиз CH_3CN проводился в реакторе из плавленого кварца при облучении светом Hg-дуговой лампы. Газообразные продукты фотолиза разделялись низкотемпературной разгонкой на 3 фракции, которые анализировались с помощью масс-спектрометра. Обнаружены HCN, C_2H_5CN, H_2, C_2N_2, CH_4 и C_2H_6, следы C_2H_2, C_2H_4 и C_3H_8. Не найдены N_2 и NH_3. На основании состава продуктов авторы делают вывод, что первичный распад CH_3CN идет по двум путям: $CH_3CN \rightarrow CH_3 + CN$ или $H + CH_2CN$. Предлагается механизм образования продуктов. Авторы считают, что HCN образуется при распаде промежуточного радикала по р-ции $H + CH_3CN \rightleftarrows H_3C{-}HC{=}N \rightarrow CH_3 + HCN$. Приведено описание опытов по фотолизу CNCOCN. В. Скурат

56819. **Кинетическая спектроскопия в дальней ультрафиолетовой области; импульсный фотолиз этильных соединений. Траш** (Kinetic spectroscopy in the far ultraviolet: the flash photolysis of ethyl compounds. Thrush B. A.), Proc. Roy. Soc., 1958, **A243**, № 1235, 555—560 (англ.)

Аппаратура отличается от описанной ранее (РЖХим, 1957, 7606) использованием окошка из LiF (пропускание до λ 1250 A) вакуумного спетрографа и разряда Лаймана вместо обычной спектроскопич. импульсной лампы. Проводился фотолиз C_2H_5J, $Hg(C_2H_5)_2$, $Pb(C_2H_5)_4$, *н*-C_3H_7J, *изо*-C_3H_7J при давл. 0,02—0,1 *мм* рт. ст. с добавками Ar (20—50 *мм* рт. ст.). При фотолизе алкилиодидов обнаружены только полосы HJ 56 750 и 62 320 $см^{-1}$. При фотолизе металлэтилов обнаружены интенсивные резонансные линии соответствующих металлов и полосы радикала CH_3, 66 535, 66 717 и 66 811 $см^{-1}$. Предполагается, что радикалы CH_3 образуются в результате р-ции возбужденных радикалов $C_2H_5^*$. Проводился хроматографич. анализ продуктов, образующихся при фотолизе $Hg(C_2H_5)_2$ (в %): (CH_4 15, C_2H_4 50, C_2H_6 10, C_3H_6 ~ 7, C_3H_8 10, C_4H_{10} ~ 2). Т. Лавровская

56820. **Фотолиз насыщенных альдегидов и кетонов. Маннинг** (The photolysis of saturated aldehydes and ketones. Manning P. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5151—5153 (англ.)

На основе данных по электронному строению карбонильной группы обсуждены первичные процессы фотолиза насыщ. альдегидов и кетонов. Отмечено близкое сходство продуктов фотолиза кетонов с продуктами, образующимися при электронном ударе. И. Верещинский

56821. **Механизм разложения перекиси водорода в водном растворе, облученном ультрафиолетовым светом. Смит** (Mechanism of the decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solution initiated by ultraviolet light. Smith P.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 120—122 (англ.)

Обсуждены следствия из механизма разложения H_2O_2 под действием УФ-света. Предполагается, что цепь ведут радикалы HO_2, в обрыве цепи участвует комплекс, образующийся из радикала HO_2 и молекулы H_2O_2, а зарождение цепи вызывают радикалы OH, возникающие при фотолизе H_2O_2. В развитие цепи включены также р-ции комплекса $HO_2 \cdot H_2O_2$ с молекулами H_2O_2, в результате которых образуются радикалы OH и HO_2. На основании этого механизма выведены общее кинетич. ур-ние разложения H_2O_2 и 2 частных случая: 1) при малой интенсивности света и конц-ии $H_2O_2 < 1$ *M* и 2) при конц-ии $H_2O_2 > 1$ *M*. Относительная устойчивость комплекса $HO_2 \cdot H_2O_2$ объяснена образованием водородной связи. Обсуждены возможности образования комплексов H_2O_2 с OH и O и водородной связи между молекулами H_2O_2 и H_2O. П. Долин

56822. **Совместное действие ультразвука и ультрафиолетовой радиации на воду и водные растворы йодистого калия. Геген** (Action conjuguée des ultrasons et des ultraviolets sur l'eau et les solutions d'iodure de potassium. Guéguen Henri), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1195—1198 (франц.)

Исследовано влияние УФ-радиации (Hg-дуга) на хим. превращения, вызываемые озвучиванием (частота 960 *Мгц*), воды и 5%-ных р-ров KJ, насыщенных O_2 или Ar. Отношение кол-ва H_2O_2, образующейся при озвучивании воды, к ее кол-ву, образующемуся при совместном действии ультразвука и УФ-радиации, составляло 0,62 при насыщении воды O_2 и 3,8 при насыщении ее Ar. Аналогичное отношение для кол-в J,

выделившихся из 5%-ных р-ров KJ, в обоих случаях составляло 0,87. УФ-радиация не изменяют существенно выход J при озвучивании р-ров KJ, насыщенных как O_2, так и Ar, но разрушает H_2O_2, возникшую при озвучивании воды, насыщенной Ar. Б. Кудрявцев

56823. Эффекты фототропии в окислах. II. Белые окислы. Бэр, Мак-Таггарт (Phototropic effects in oxides. II. White oxides in general. Bear Joy, McTaggart F. K.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 1, 72—76 (англ.)

Методами, описанными ранее (часть I, РЖХим, 1956, 64345), исследовано влияние примесей Fe, Cr, Cu, Ni, V и Mn на фототропию TiO_2 (рутил), Nb_2O_5, γ-Al_2O_3, ZnO, HfO_2, ThO_2, SnO_2, Ta_2O_5, ZrO_2 и BeO. Анатаз (TiO_2), GeO_2, SiO_2 и MgO не фототропны. В отсутствие примесей все окислы, кроме SnO_2 и Ta_2O_5, не светочувствительны в области 2800—20 000 А. Наблюдается избирательное влияние примесей на окрашивание окислов при освещении. В темноте восстанавливается исходная окраска, нагревание до 100—200° сильно ускоряет обесцвечивание. ИК-лучи при —186° окраску не восстанавливают. После удаления H_2O прогревом в вакууме при 400° светочувствительность исчезает; она восстанавливается после нагревания в парах H_2O при 300°. Граница светочувствительности для всех примесей, кроме Cr, лежит между 3500 и 4100 А, а для Cr — между 6100 и 7500 А. Иногда окрашивание вызывается светом, поглощаемым основным окислом, а иногда примесью, связанной с окислом. Отсутствует корреляция между светочувствительностью окисла и способностью к фотохим. обесцвечиванию адсорбированного на нем красителя. Авторы приходят к выводу, что при освещении примесные ионы, адсорбированные на поверхности окисла, окисляются атмосферным O_2. В темноте при нагревании исходная валентность ионов восстанавливается. А. Хейнман

56824. О нескольких основных проблемах действия ионизирующих излучений. Ито (Itoh Reikiti), Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1957, 7, № 2, 144—152 (японск.)

Обзор. Библ. 42 назв.

56825. Дискуссия по статье: Спурный «Радиационная химия». Теплый, Беднарж (Příspěvek k referátu Z. Spurného: Radiační chemie. Teplý Jiří, Bednář Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1776—1778 (чешск.)

К РЖХим, 1958, 7266. L. Matoušek

56826. Изучение влияния радиоактивного облучения на углеводороды. Ромусси (Recenti ricerche sugli effetti chimici delle radiazioni sugli idrocarburi. Romussi M.), Riv. combust., 1958, 12, № 2, 131—153 (итал.)

Обзор. Библ. 26 назв.

56827. Теория диффузии радикалов в радиационной химии растворов. Ямадзаки, Сида (Yamazaki Hideo, Shida Shoji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 837—840 (японск.)

56828. Молекулярные и радикальные выходы при радиолизе водных растворов под действием α-лучей. Пюшо (Rendements «moléculaires» et «radicalaires» lors de la radiolyse des solutions aqueuses par les rayons α. Pucheault Jacques), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 3, 409—412 (франц.)

Для объяснения зависимости выходов *G* продуктов радиолиза воды от природы растворенных в-в автор вводит понятие второй области гетерогенности. Этот термин обозначает пространство, окружающее след α-частицы, в котором протекают р-ции радикалов с мол. продуктами радиолиза и с растворенным в-вом. Используя свои результаты по радиационному восстановлению и окислению солей V, а также литературные данные по радиационному восстановлению Ce и окислению Fe, автор находит, что мол. и радикальные выходы и общий выход разложения воды $G(-H_2O)$ различен в р-рах в-в, являющихся акцепторами радикалов OH, атомов H или акцепторами и OH и H одновременно. В 1-м случае $G(-H_2O) = 3,65$, во 2-м 3,60 и в 3-м 4,10. С. Брусенцева

56829. Начальные выхода радиолиза при действии γ-лучей Co^{60} на тяжелую воду. Малман, Бойл (Primary cobalt-60 radiolysis yields in heavy water. Mahlman H. A., Boyle J. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 773—774 (англ.)

Определены начальные выхода (*G*) продуктов радиолиза тяжелой воды в 0,4 *M* р-рах D_2SO_4. Выход D_2 в 10^{-4} *M* р-ре KBr составляет 0,38. Выход D_2O_2 в р-рах, насыщенных воздухом, 1,24. Выход ферросульфатного дозиметра 16,72. Вычисленный из этих данных выход разложения тяжелой воды равен 4,75. Более высокий по сравнению с легкой водой выход разложения объяснен большей трудностью рекомбинации D + OD. В. Шубин

56830. Явления восстановления, вызываемые действием ядерных излучений на водные растворы неорганических соединений. Лефор (Phénomènes de réductions provoqués par les rayonnements nucléaires sur les solutions acqueuses de composés minéraux. Lefort Marc), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 10, 782—788 (франц.)

Изложение доклада на Международном химическом конгрессе в Париже в 1957 г. Приведены результаты по радиационному восстановлению ионов Ce^{4+}, Cr^{6+}, Tl^{3+}, Co^{3+}. При действии γ-лучей Co^{60} на 10^{-3} н. кислые р-ры выходы восстановления (*G*) исследованных ионов равны ~2,3, а выход разложения воды ~4,55. В 10^{-3} *M* кислом р-ре $Ce(SO_4)_2$ для рентгеновских лучей 8—10 *кэв* *G* = 2,7. Добавки C_6H_6 повышают выход восстановления до 8,2. С. Брусенцева

56831. Образование нитрита из концентрированных растворов нитратов под действием излучения. Малман, Швейцер (Radiation-induced nitrite formation from concentrated nitrate solutions. Mahlman H. A., Schweitzer G. K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 3, 213—218 (англ.)

Исследовано образование нитрита из р-ров различных солей нитратов под действием γ-лучей Co^{60}. Исходные р-ры содержали 0,001—5 *M* NO_3^-, 0,4 *M* H_2SO_4 и 0,0002 *M* Ce (4+). Конц-ия нитрита определялась по восстановлению Ce (4+). Повышенный выход Ce (3+) в этих р-рах по сравнению с его выходом в отсутствие NO_3^- объяснен образованием NO_2^- за счет восстановления NO_3^- атомами H в разб. р-рах, а при $[NO_3^-] > 0,04$ *M* прямым действием излучения на ион NO_3^-. $G(NO_2^-)$ не зависит от катиона, зависит от конц-ии нитрата и от общей энергии, поглощенной р-ром. Зависимость выхода от конц-ии подчиняется ур-нию $G(NO_2^-) = 1,22 \lg[NO_3^-] + 1,70$; ($G(NO_2^-)$ — выход за счет прямого действия, $[NO_3^-]$ выражена в *молях/л*). Ревина

56832. Образование тирозина при действии γ-лучей на водные растворы фенилаланина. Вермей, Лефор (Production de tyrosine par action des rayons γ sur les solutions aqueuses de phénylalanine. Vermeil Catherine, Lefort Marc), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 7, 889—891 (франц.)

Исследовалось действие γ-лучей Co^{60} на 0,1%-ные нейтр. водн. р-ры фенилаланина. Наблюдалось выделение NH_3 с начальным выходом ~ 0,3. Тирамина, фенилсерина, гидроксиламина и альдегидов не обнаружено. Найдены, но не идентифицированы кетон и к-та. Кроме продуктов деструкции фенилаланина, хро-

матографически выделены продукты гидроксилирования — *о*-, *м*- и *п*-тирозин. Л. Бугаенко

56833. **Обзор радиационной химии некоторых алифатических эфиров. Ньютон** (A survey of the radiation chemistry of some aliphatic ethers. Newton Amos S.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 11, 1485—1490 (англ.)

Исследовано действие ускоренных ионов гелия на ряд эвакуированных жидких алифатич. эфиров. Облучение 28 *Мэв* He^{2+} при ионном токе 1—2 *μа* и т-рах 16—20° проводилось в металлич. ячейках, облучение 42 *Мэв* He^{2+} при ионном токе 0,1—0,2 *μа* и т-ре 25—30° — в стеклянных ячейках. Интегральная доза варьировалась от 0,025 до 0,44—10^{22} *эв/мл*. Радиационно-химич. выход G равен при облучении этилового эфира: для H_2 3,62; CO 0,127; CH_4 0,24; C_2H_2 0,091; C_2H_4 1,07; C_2H_6 0,62; C_3H_6 ~ 0,01; C_3H_8 0,12; C_4H_8 0,007; C_4H_{10} 0,15; восстановления 9,50; при облучении этил-*н*-бутилового эфира: H_2 3,25; CO 0,070; CH_4 0,095; C_2H_2 0,037; C_2H_4 0,52; C_2H_6 0,31; C_3H_6 0,12; C_3H_8 0,10; C_4H_8 и C_4H_{10} 0,29; восстановления 8,09; при облучении *н*-пропилового эфира H_2 2,74; CO 0,104; CH_4 0,071; C_2H_2 0,040; C_2H_4 0,24; C_2H_6 0,22; C_3H_4 0,016; C_3H_6 0,49; C_3H_8 0,43; C_4H_8 ~0,005; C_4H_{10} ~ 0,03; восстановления 6,98; при облучении *н*-бутилового эфира: H_2 2,71; CO 0,055; CH_4 0,061; C_2H_2 0,026; C_2H_4 0,14; C_2H_6 0,036; C_3H_4 ~ 0,004; C_3H_6 0,125; C_3H_8 0,123; C_4H_8 0,38; C_4H_{10} 0,39; восстановления 6,64; при облучении изопропилового эфира: H_2 2,50: CO 0,071; CH_4 0,88; C_2H_2 0,015; C_2H_4 0,064; C_2H_6 0,142; C_3H_4 ~ 0,011; C_3H_6 1,56; C_3H_8 0,61; C_4H_8 0,02; C_4H_{10} 0,32; восстановления 8,90; при облучении метил-*трет*-бутилового эфира: H_2 1,55; CO 0,144; CH_4 1,03; C_2H_2 0,018; C_2H_4 0,002; C_2H_6 0,66; C_3H_4 ~ 0,03; C_3H_6 0,037; C_3H_8 0,024; C_4H_8 0,55; C_4H_{10} 0,15; восстановления 6,93; при облучении этил-*трет*-бутилового эфира H_2 1,96; CO 0,099; CH_4 0,77; C_2H_2 0,034; C_2H_4 0,32; C_2H_6 0,45; C_3H_4 ~0,02; C_3H_6 0,050; C_3H_8 0,28; C_4H_8 0,71; C_4H_{10} 0,22; восстановления 7,33. Полученные результаты и их сравнение с ранее полученными данными по радиолизу алифатич. спиртов (РЖХим, 1956, 35439) свидетельствуют о преимущественном разрыве C—O-связи при радиолизе. И. Верещинский

56834. **Успехи фотографии в 1956 г. Фудзисава** (Fujisawa Shin), Нихон сясин гаккай кайси. J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1957, **20**, № 3, 86—92 (японск.; рез. англ.)

56835. **Устойчивость скрытого изображения и фотолитического серебра. Эггерт** (Die Stabilität des latenten Bildes und des photolytischen Silbers. Eggert J.), Z. Elektrochem., 1958, **62**, № 1, 48—49 (нем.)

Отмечается, что скрытое изображение и фотолитич. серебро имеют относительно высокую устойчивость к некоторым хим. воздействиям. Резюме автора

56836. **Исправление к статье: Шеберстов В. И., Донатова В. П. «Исследование температурных зависимостей фотографического проявления. II. Зависимость энергии активации проявления от степени созревания и состава фотографической эмульсии».** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 3

К РЖХим, 1958, 28009.

56837. **Окисление с помощью ультразвука эмульсии йодистого этила в воде. Геген** (Oxydation par les ultrasons de l'iodure d'éthyle émulsionné dans l'eau. Gueguen Henri), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 6, 942—944 (франц.)

Исследовано ультразвуковое (960 *кгц*, мощность 35 *вт*) окисление C_2H_5J (I) и водн. эмульсии I при 17° и насыщении жидкости Ar, O_2, N_2 и воздухом с одновременным наложением и без наложения электрич. поля. При озвучивании I остается без изменения как при наложении электрич. поля, так и без него. Озвучивание водн. эмульсии I приводит к выделению свободного J, кол-во которого зависит от природы растворенного газа, возрастая в следующем порядке: N_2 < Ar < воздух < O_2, в то время как кол-во образовавшейся к-ты возрастает при замене растворенного газа в последовательности: N_2 < воздух < O_2 < Ar. Указывается на сходство ультразвукового окисления и фотолиза. Б. Кудрявцев

См. также: Фотохимия 56405, 56528, 56530—56533, 56535, 56536, 56544, 56999, 58010. Радиац. химия 56534, 56538, 56539, 56551, 56553, 56554, 56561, 57785, 59743, 59745. Приборы и методы 57283, 57832

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

56838. **Кинетические уравнения в теории электролитов. Стрельцова Е. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 5, 820—822

Рассмотрена общая задача отыскания кинетич. ур-ний для функций распределения вероятности положения частиц в жидкости при взаимодействии их между собой вследствие наложения потенциала. Взаимодействие частиц с жидкостью представляют как стохастич. процесс диффузионного типа. Задача решена статистич. методом Н. Н. Боголюбова. Разработанная общая схема применена к случаю сильного электролита. В качестве 1-го приближения получают известные ур-ния Онзагера. Предложенный способ может быть обобщен на случай получения ур-ний более высоких приближений. Э. Казбеков

56839. **Изучение взаимодействующих потоков при диффузии в системе рафиноза — KCl — H_2O при 25°. Данлоп** (A study of interacting flows in diffusion of the system raffinose — KCl — H_2O at 25°. Dunlop Peter J.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 994—1000 (англ.)

С помощью диффузиометра Гуи (РЖХим, 1955, 1849) и обобщенных ур-ний потоков (РЖХим, 1956, 67958; 71254) для жидких систем оценены коэф. диффузии в 3-компонентной системе рафиноза — KCl — H_2O. Отмечено хорошее совпадение вычисленных и определенных экспериментально средних коэф. диффузии. Показано, что в водн. системах, состоящих из электролита и неэлектролита, существует измеримое взаимодействие потоков. При исследовании белков методом свободной диффузии автор предлагает вместо предварительного диализа точно измерять начальные конц-ии буфера по обе стороны границы и учитывать взаимодействие потоков при определении коэф. диффузии. Для вычисления мол. весов неэлектролитов в присутствии сильного электролита (соли) в воде по ур-нию Сведберга экстраполируют средние коэф. диффузии к нулевой конц-ии соли, а затем полученные величины — к нулевой конц-ии неэлектролита. А. Попов

56840. **Коэффициенты диффузии фенола в воде. Эрдёш, Нывлт** (Difusní koeficienty fenolu ve vodě. Erdös Emerich, Nývlt Jaroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 9, 1618—1624 (чешск.)

В интервале конц-ий 1—15 *г/л* и при 20—50° исследованы на приборе Стокса с диафрагмой коэф. диффузии фенола в воде. Конц-ия фенола определена перманганатным методом. Методом наименьших квадратов рассчитаны значение интегрального коэф. диффузии $\overline{D}$, зависимости D от конц-ии (c), D_0 и α от т-ры. Предложены ур-ния $\overline{D}(c, T)$. $10^5 = D_0(T) + \alpha(T)c$, где $D_0(T) = lg(3{,}0981–923{,}5/T)$, $\alpha(T) = 0{,}0433–0{,}0001586 \cdot T$; точность расчета $\sim \pm 0{,}4\%$. В исследуемом интервале

конц-ия мало влияет на диффузию. Зависимость D_0 от т-ры хорошо согласуется как с теорией Эйринга, так и с ур-нием Стокса — Эйнштейна.

О. Кнессль

56841. Коэффициенты диффузии крезолов в воде. Нывлт, Эрдёш (Difusní koeficienty kresolů ve vodě. Nývlt Jaroslav, Erdös Emerich), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1625—1631 (чешск.)

С применением диафрагмового метода Стокса определены коэф. диффузии *о*-, *м*- и *п*-крезолов в воде при 20—50° и в пределах конц-ий 1—15 *г/л*. Вычислены параметры ур-ний по зависимости $\overline{D}$ от конц-ии и т-ры. Зависимость $\overline{D}$ от конц-ии является в исследованных пределах конц-ий очень малой. Показано, что влияние изомерии сказывается при более низких т-рах, при которых величина коэф. диффузии для *п*-крезола больше, чем для *о*- и *м*-крезолов. Аналогично энергия активации диффузии *п*-крезола на $\sim$ 10% меньше, чем для других изомеров.

О. Кнессль

56842. Структура и свойства водных растворов сильных электролитов. Лагунов М. Д., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 3—11 (рез. англ.)

Предложен новый метод расчета энергии гидратации ионов Li^+, Na^+, K^+, Pb^+, Cs^+, F^-, Cl^-, Br^- и J^-, основанный на представлениях Бернала и Фаулера о структуре воды. Принимают, что приведенные ионы заменяют молекулу H_2O в квазикристаллич. решетке жидкой воды. Энергию взаимодействия иона с зарядами, образующими диполь H_2O, определяют из соотношения $E_1 = e^2d(1/r_2 + 1/r_3 - 2/r_1)$, где e — заряд электрона, r_2 и r_3 — расстояния от центра иона до протонов H_2O, r_1 — расстояние от центра иона до центра молекулы H_2O, d — вероятность существования диполя (доля ионной связи по Полингу). Присутствие иона в водн. среде вызывает поляризацию водородных связей, в результате возникают наведенные заряды, энергия взаимодействия иона с ними $E_2 = e^2(1-1/D)[d/r_2 + (1-d)/r_3]/2$, где D — диэлектрич. проницаемость. Энергию гидратации рассчитывают как сумму E_1, E_2, энергии взаимодействия иона с индуцированными диполями $E_3 = \alpha e^2/2\pi r^4$ (α — электронная поляризуемость молекулы H_2O, r — расстояние между центрами иона и соседней молекулой воды), энергии отталкивания между ионами и молекулами воды, равной 1/9 энергии притяжения и энергии обрыва водородных связей при замене молекулы воды ионом $E_5 = -9$ *ккал/моль*. Вычисленные энергии гидратации вышеприведенных ионов соответственно равны (*ккал/моль*): 113,2; 95,8; 74,6; 67,4; 61,3; 113,4; 81,5; 74,5 и 65,3, что хорошо согласуется с эксперим. данными. Рассмотрение поляризации водородных связей в структуре льда приводит к ур-нию $D = 1 + 4\pi e^2l^2/3v_bkT$ (l — дипольный момент связи O—H в H_2O, v_b — объем, приходящийся на одну молекулу), на основании которого вычисляют D льда в интервале 210—273° K.

С. И. Дракин

56843. Ассоциация ионов. I. Определение констант ассоциации по данным электропроводности. Фуосс. II. Некоторые соли в смесях диоксан-вода. Фуосс, Краус (Ionic association. I. Derivation of constants from conductance data. Fuoss Raymond M. II. Several salts in dioxane-water mixtures. Fuoss Raymond M., Kraus Charles A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3301—3303; 3304—3310 (англ.)

I. Введено понятие константы ассоциации (A) — константы равновесия р-ции $A^+ + B^- \rightleftarrows A^+ \cdot B^-$. Из ур-ния Фуосса и Онзагера (РЖХим, 1957, 17183) получено соотношение для разб. р-ров $y \approx I_1 - Ax$, где $y = \Delta\Lambda/C\gamma(1 - \alpha C^{1/2}/\gamma^{1/2})$, $x = \Lambda f^2(1 - \alpha C^{1/2}\gamma^{1/2})$; I_1 — функция ионного диаметра (a). Предложен графич. метод решения этого ур-ния, дающий возможность определить a, Δ_0 и A. Для больших ионов с учетом вызванного ими изменения вязкости получено ур-ние $y = I_1 - 5\Lambda_0\delta/2 - Ax$, δ определяется соотношением $\delta c = (4\pi R^3/3)(Nc/100)$, где R — гидродинам. радиус. Обсужден физ. смысл величины A.

II. Предложенный метод вычисления A применен к р-рам $NaBrO_3$ (I), йодида тетрабутиламмония (II), нитрата тетраизоамиламмония (III), пикрата тетраметиламмония (IV) и бромида тетрабутиламмония (V). В смесях, содержащих 0, 20 и 30% диоксана, A равно для I 0,50, 0,90 и 1,33, для V 0,62, 1,00 и 1,38; при содержании диоксана 50% A равны для I 6,87, для II 13,0 и для III 5,2. Для р-ров I—V наблюдается прямо пропорциональная зависимость между A и $\exp(e^2/aDkT)$, где a — расстояние между центрами зарядов, образующих ионную пару; при вычислении a необходимо учитывать нецентральное расположение зарядов в таких ионах, как BrO_3^-. Разработанные методы расчета A могут заменить теорию ионной ассоциации Бьеррума и экстраполяцию по Фуоссу — Шидловскому.

С. Дракин

56844. Растворимость и энтропия раствора йода в октаметилциклотетрасилоксане и тетраэтоксисилане. Синода, Гильдебранд (The solubility and entropy of solution of iodine in octamethylcyclotetrasiloxane and tetraethoxysilane. Shinoda Kozo, Hildebrand J. H.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 789—791 (англ.)

Установлено, что йод растворяется в октаметилциклотетрасилоксане (I) с образованием фиолетовых «регулярных» р-ров, в то время как с тетраэтоксисиланом (II) J_2 дает сольватированные коричневые р-ры. Растворимость J_2 (в мол. доле) в I и в II точно описывается соответствующими ур-ниями: $\lg X_2 = 2{,}820 - 1464{,}3/T$ и $\lg X_2 = 1{,}499 - 816{,}9/T$, где X_2 — мол. доля J_2. Вычисленные мол. % и моляльная энтропия полученных р-ров в I и в II при 25° соответственно равны: 0,8104, 22,5 и 5,747; 12,5. Для энергии растворения в I не наблюдается отклонений, в то время как большое различие между моляльными объемами р-рителя и растворенного в-ва указывает на то, что энтропия растворения для квазисферич. молекул разного размера является функцией мол. доли, а не мол. объема (РЖХим, 1957, 43967). Растворимость соответствует параметру растворимости 8,2 вместо 6,4, полученной из работы испарения. Для парц. мол. объема, подобно энтропии J_2, в фиолетовых р-рах I не наблюдается отклонений от значений для сходных р-рителей, что приписывают различию в моляльных объемах р-рителя. Однако в II оба свойства, т. е. энтропия растворения и мол. объем, значительно меньше, очевидно, из-за образования комплексов.

А. Попов

56845. Теплота переноса соляной кислоты, хлорида натрия и хлорида калия в водных растворах. Барановский, Баранский, Фулинский (Ciepła przenoszeniá kwasu solnego, chlorku sodowego i chlorku polasowego w roztworach wodṇych. Baranowski Bogdan, Baranski A., Fuliński Andrzej), Roczn. Chem., 1957, 31, № 1, 229—240 (польск.; рез. англ.)

Электротермодиффузионным методом определены коэф. Соре (КС) в водн. р-рах HCl, KSl и NaCl в интервале конц-ий 1—0,05 н. с точностью $\leqslant$ 10%. На графиках представлены зависимость КС от исходных конц-ий р-ров. При конц-иях 1—0,3 н. значения КС практически постоянны, а в интервале 0,3—0,05 н. они быстро возрастают. Зависимость теплоты переноса от конц-ии аналогична. Полученные значения КС согласуются с результатами Александра (РЖХим, 1956, 57608; 1957, 302) (для 0,05 н. р-ров KCl и NaCl) и сходны с результатами Таннера (РЖХим, 1954, 42768) и Тёмкина — Хорошина (Ж. физ. химии, 1952, 26, 773).

Проведено термодиффузионное разделение в 3-компонентных р-рах (HCl-$NaCl$-H_2O и HCl-KCl-H_2O), при этом установлено наличие электролитич. инверсии.

H. Wróblowa

56846. **Спектрофотометрическое определение некоторых термодинамических констант диссоциации изомерных ксиленолов и триметилфенолов. Риккарди, Францозини** (Determinazione spettrofotometrica delle costanti termodinamiche di dissociazione degli xilenoli isomeri e di taluni trimetilfenoli. Riccardi Riccardo, Franzosini Paolo), Ann. chimica, 1957, 47, № 9, 977—984 (итал).

Спектрофотометрическим методом определены константы кислотной диссоциации (K) 2,3- (I), 2,4- (II), 2,5- (III), 2,6- (IV), 3,4- (V) и 3,5- (VI) — диметилфенолов и 2,4,6- (VII) и 2,3,5-(VIII) — триметилфенолов. Измерены коэф. поглощения указанных в-в в 0,1 и 0,2 н. HCl (ε_{HB}), в 0,1 и 0,2 н. $NaOH$ (ε_B) и в буферных смесях Na_2CO_3-$NaHCO_3$ (ε). Рассчитаны $pK = pH - \lg U$, где $U = [B]/[HB] = (\varepsilon - \varepsilon_{HB})/(\varepsilon_B - \varepsilon)$, [HB] — конц-ия недиссоциированной формы, [B] — конц-ия диссоциированной формы. Найденные для I; II; III; IV; V; VI; VII и VIII рK экстраполированы к $\mu = 0$ и соответственно равны 10,57; 10,63; 10,46; 10,66; 10,43; 10,23; 10,99; 10,69. На основании сопоставления величин рK оценены теплоты диссоциации ксиленолов, составляющие ~ 3 *ккал/моль*. Показано, что правило аддитивности для pK выполняется для всех изученных в-в, кроме I и VIII. Подтверждено ранее высказанное предположение (РЖХим, 1958, 45655) о неприменимости правила аддитивности к в-вам этого структурного типа.

А. Шейнин

56847. **Спектрофотометрическое исследование ионизации трифенилметановых красителей. Жиллуа** (Recherches spectrophotométriques sur l'ionisation de colorants du groupe du triphénylméthane. Gillois Michel), Cahiers phys., 1956, № 71-72, 1—22 (франц.)

Измерены спектры поглощения трифенилметановых красителей (ТК), получающихся из 4,4'-*бис*-(диметиламино)-трифенилкарбинола (I) и его 2″-, 3″- и 4″-нитро-, 2″, 3″- и 4″-бром-, 2″-хлор-, 2″-, 6″-дихлор-, 2″-, 3″- и 4″-метокси-, 2″-, 3″- и 4″-метил и 4″-диметиламинопроизводных, в водн. буферных р-рах с различными рН. В сильнощел. р-рах все эти ТК находятся в форме бесцветных карбинолов (БК). С уменьшением рН среды появляется полоса поглощения (ПП) в видимой области, принадлежащая карбониевому иону (С+) ТК, образующемуся в результате диссоциации БК по одной из связей центрального атома С. В случае I эта ПП появляется при рН 8. С понижением рН ее интенсивность E увеличивается, достигает максимума (в случае I при рН 4,6) и затем падает вследствие начинающейся ионизации по аминогруппам с образованием двучетвертичной соли (А+А+), имеющей строение БК. Экстраполяцией правой и левой ветви колоколообразных кривых зависимости E от рН определены для всех ТК рK кислотного и щел. обесцвечивания (рK_1 и рK_2). Низкие значения $E^{(\text{макс})}$ по сравнению с полученными в безводн. средах, исключающих образование БК, указывают, что в водн. р-рах наряду с формой С+ образуется бесцветная одночетвертичная соль БК. Выведена система ур-ний, позволяющая определить рK перехода БК в С+ (рКС+) по эксперим. данным рK_1 и рK_2, и определены рКС+ всех исследованных БК. Заместители, введенные в 3″- и 4″-положения I, влияют на основность БК соответственно их характеру: электронодонорные — усиливают ее, а электроноакцепторные — понижают, тогда как в 2″-положении все заместители усиливают основность, причем электроноакцепторные усиливают основность гораздо сильней, чем электронодонорные, влияние которых в положениях 2″ и 4″ примерно одинаково. Показано, что влияние заместителей в положении 2″ определяется не только стерич. препятствиями. На основании измерения зависимости E от рН при разных т-рах определены энтальпия и энтропия р-ции диссоциации БК исследованных ТК.

Н. Спасокукоцкий

56848. **Спектрофотометрическое исследование ионизации трифенилметановых красителей. Жиллуа** (Recherches spectrophotométriques sur l'ionisation de colorants du groupe du triphénylméthane. Gillois Michel), Cahiers phys., 1956, № 75-76, 49—59 (франц.)

Исследована кинетика р-ции образования БК (см. пред. реф.), ТК в щел. среде при 10—40° и показано, что с уменьшением рН до 9 скорость образования БК заметно падает; дальнейшее снижение рН оказывает небольшое влияние. Последнее объясняется протеканием наряду с р-цией С+ + ОН− → БК, зависящей от рН, также р-ции гидролиза С+ + H_2O → БК + Н+, скорость которой в водн. р-ре в общем постоянна. Из полученных данных рассчитаны константы скорости этих псевдомономолекулярных р-ций для всех исследованных ТК, а также энергии активации и энтропии активации образования активных комплексов как в случае С+, так и в случае БК. Энергия активации заметно возрастает при переходе от 4-диметиламинотрифенил-БК к I и лишь незначительно меняется при переходе от I к 4,4',4″-*трис*-(диметиламино)-трифенил-БК. Это показывает, что в переходном состоянии сопряжение сохраняется. Введение заместителей в фенильное ядро I, не несущее аминогрупп, увеличивает энергию активации. Вероятность образования активного комплекса с БК увеличивается по мере накопления отрицательных зарядов вблизи центрального атома С. Это свидетельствует, что активный комплекс образуется в результате атаки центра молекулы БК ионом Н+ или атомом водорода, являющегося положительным центром молекулы воды. БК получались путем конденсации N,N-диметиланилина с соответствующими замещ. бензальдегидами и последующего окисления образующихся производных трифенилметана перекисью свинца.

Н. Спасокукоцкий

56849. **Измерение констант диссоциации слабых неустойчивых кислот. Сообщение I. Хлорноватистая кислота. Карамацца** (Misura della costante di dissociazione di acidi deboli instabili. Nota I. Acido ipocloroso. Caramazza Raffaele), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1507—1521 (итал.)

Рассмотрена возможность электрометрич. определения констант диссоциации (K) слабых к-т в случае, если конц-ия анионов (или недиссоциированных молекул) к-ты изменяется со временем (τ) вследствие р-ции разложения. Зависимость рН от τ линейна, если р-ция разложения подчиняется кинетич. ур-нию 1-го порядка. Разработан способ расчета рК по эксперим. значениям рН, если известен коэф. активности аниона. Для хлорноватистой к-ты коэф. активности иона ClO^- вычислялся по ур-ниям Дебая и Гюккеля. Величины рК при 0°, 10, 15, 25, 35 и 45° соответственно равны 7,82; 7,72; 7,65; 7,53; 7,49 и 7,46. Предложено ур-ние, описывающее зависимости рК от абс. т-ры: $pK = 3681\,T^{-1} - 14{,}912 + 0{,}0339\,T$. На основании полученных данных оценены стандартные изменения теплоемкости, энтропии, энтальпии и свободной энергии для р-ции $HClO \rightleftarrows H^+ + ClO^-$ при 0°, 18, 25 и 50°.

А. Шейнин

56850. **Влияние маннита и мочевины на разбавленные водные растворы HCl. Абу Эламаем, Абдель Халим, Хуссейн Садек** (The effect of mannitol or urea on dilute aqueous HCl solutions.

Abu Elamayem M. S., Abdel Halim F. M., Hussein Sadek), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 3-4, 156—163 (англ.)

Исследовано при 22 ± 2° влияние добавок маннита (I) и мочевины (II) на pH и оптич. плотность *d* разб. водн. р-ров HCl (0,005—0,05 *M*), окрашенных тимоловым синим. С ростом конц-ии I pH р-ров уменьшается, а *d* линейно возрастает. Введение в р-р II приводит к обратному эффекту, при этом линейный ход изменения *d* наблюдается только при малых конц-иях II. Эти явления авторы объясняют перераспределением протонов в р-ре согласно р-циям: $H_3O^+ + ROH \rightleftarrows ROH_2^+ + H_2O$ (1) и $H_3O^+ + RNH_2 \rightleftarrows RNH_3^+ + H_2O$ (2). Выведены ур-ния, описывающие зависимость *d* от pH и от конц-ии I и II в р-ре, и вычислены константы равновесия р-ций (1) и (2), равные 0,036 и 0,032.
В. Рабинович

56851. Исследования в неводных растворителях. Часть III. Растворимость и электропроводность некоторых нитритов металлов в этилендиамине и моноэтаноламине. Мунияппан, Анджанеялу (Investigations in non-aqueous solvents. Part III. Solubility and conductances of some metal nitrites in ethylenediamine and monoethanolamine. Muniyappan T., Anjaneyalu B.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 6, 454—461 (англ.)

Определена при 30 растворимость (1 *г* соли на 100 *г* р-рителя) Na-, K и Ag-нитритов в безводн. этилендиамине (I) и моноэтаноламине (II), соответственно равная 12,60; 3,86; 52,36 и 8,74; 4,52; 70,53. Меньшая растворимость KNO_2 по сравнению с $NaNO_2$ обязана меньшей способности иона K^+ ассоциировать с основными р-рителями. Повышенная растворимость Ag-солей в обоих р-рителях, по мнению авторов, связана со структурными различиями между щел. нитритами и $AgNO_2$. Результаты по эквивалентной электропроводности λ указывают, что для вышеназванных солей в I λ больше, чем в II. Наименьшей λ в I и II обладает KNO_2, наибольшей — $AgNO_2$. Минимум электропроводности в зависимости от конц-ии, наблюдаемый в I для $NaNO_2$, авторы объясняют тем, что диэлектрич. проницаемость I меньше (12,9 вместо 37,72) и возможно образование ионных пар. Нитрит серебра образует с I соединение кристаллич. формы $AgNO_2 \cdot 2[C_2H_4(NH_2)_2]$. Часть II см. РЖХим, 1958, 42670.
М. Сурова

56852. Аномальные свойства растворов фтороуглеродов. Скотт (The anomalous behavior of fluorocarbon solutions. Scott Robert L.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 136—145 (англ.)

Суммированы данные по давлению пара, растворимости, теплотам смешения и изменению объемов в 64 системах, включающих фторозамещенные углеводороды, эфиры и амины. Полученные результаты сопоставлены с выводами теории растворимости Гильдебранда; некоторые р-ры, напр. C_7F_{16} в CCl_4 и в J_2, нормальны; другие, в особенности смеси фтороуглеродов и углеводородов, проявляют значительно бо́льшие положительные отклонения от идеального состояния, чем следует из разности «термодинамич.» параметров растворимости. Обсуждены возможные причины отклонений. По мнению автора, наибольшую роль играет разность ионизационных потенциалов и наличие нецентрального силового поля. Отмечена необходимость дополнительных опытных данных и теоретич. исследований.
И. Рысс

56853. Основность ароматических углеводородов. Часть 1. Незамещенные многоядерные соединения. Часть 2. Метилзамещенные соединения. Маккор, Хофстра, Валс (The basicity of aromatic hydrocarbons. Part 1. Unsubstituted polynuclear compounds. Part 2. Methyl-substituted compounds. Mackor E. L., Hofstra A., Waals J. H. van der), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 66—83; № 2, 186—196 (англ.)

1. Растворимость BF_3 в безводн. HF при 0° подчиняется закону Генри; константа ур-ния Генри равна 2500 *мм* рт. ст. (моль BF_3/1000 *г* HF). Константа равновесия р-ции $BF_3 + F^- \rightleftarrows BF_4^-$ равна $C = 10^{6,8}$, что значительно выше найденной ранее (РЖХим, 1954, 12520; 1955, 54581) из измерения электропроводности р-ров. Основные свойства многоядерных ароматич. углеводородов (АУ) при 0° рассчитаны на основании измерения их распределения между р-ром щел. фторида в HF и *н*-гептаном; в случае более слабоосновных АУ определялось распределение их между CCl_4 и р-ром $NaBF_4$ и BF_3 в HF; использованы также измерения давления пара над р-рами углеводорода и BF_3 в HF. Средние коэф. активности для ионов сопряженных к-т AH^+ и F^- выражены простым ур-нием, выведенным из предельного закона Дебая. Вычислены значения логарифмов констант основности $\lg K = \lg(m_{AH^+} \cdot m_{F^-} f_{\pm}{}^2 / m_A \cdot f_A)$ (*m* — моляльность): антрацен 3,76; нафтацен 5,4—6,3; 1,2-бензантрацен 2,3; пирен 2,8; 3,4-бензопирен 6,4—6,7; перилен 4,4—4,5; дифенил 5,5; трифенил 4,6; хризен 1,7; 1,2—5,6-дибензантрацен 2,2, нафталин-3,9—4,0, фенантрен-3,5. Величины lg*K* пропорциональны разностям энергий π-электронов АУ и AH^+, вычисленных по теории МО методом Гюккеля, а также пропорциональны логарифмам констант скорости присоединения радикалов CCl_3 к АУ.

2. С применением вышеописанного метода найдены при 0° значения lg*K*: 2-метилантрацена, 9-метилантрацена, 9—10-диметилантрацена, 9-этилантрацена, аценафтена, гексаметилбензола, гексаэтилбензола, мезитилена, *м*-ксилола, 2-метилнафталина, 1-метилнафталина, флуорена, соответственно: 4,74; 5,62—5,82; 6,45; 5,39; 1,62; 1,43; 1,97; 0,37—0,42; 3,18; 1,50—1,32; 1,67; 2,40. Результаты обсуждены на основе теории π-электронов сопряженных молекул, полагая, что влияние метильной группы в основном индуктивное. На основании зависимости коэф. распределения между HF и *н*-гептаном вычислены величины Δ*H* (в *ккал/моль*$^{-1}$) перевода АУ из *н*-гептана в фазу HF: C_6H_6 4,0 ± 0,5; толуол 4,35 ± 0,5; *п*-ксилол 4,3 ± 0,5; *м*-ксилол 3,8 ± 0,5. Энтропия образования HA^+ мало зависит от структуры молекул; величина TS при 0° ~ −3,6 ± 0,5 *ккал/моль*$^{-1}$. lg*C* равен 6,6 ± 0,2. И. Рысс

56854. Растворимость воды в расплавленных смесях LiCl и KCl. Беркхард, Корбетт (The solubility of water in molten mixtures of LiCl and KCl. Burkhard William J., Corbett John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6361—6363 (англ.)

Исследовалась растворимость (Р) при давлениях паров воды (*p*) от 3 до 26 *мм* рт. ст. при 390° в смесях LiCl-KCl с конц-ией 50,0 и 60,0 мол. % LiCl и при 480° в смесях, содержащих 50,0, 53,0, 60,0 и 68,6 мол. % LiCl. Прибор состоял из шара известного объема, резервуара с водой, Hg-манометра и адсорбционного сосуда, в котором помещался тигель с солевой смесью. Для предотвращения конденсации т-ра окружающей среды поддерживалась ~ 34°. Точность измерения Р в области низких давлений ~ 3%. Р воды в этих смесях при 480°, $p \leqslant 18$ *мм* рт. ст. и при 390°, $p = 14$ *мм* рт. ст. подчиняется закону Генри. При 480° и $p > 18$ *мм* рт. ст. Р резко возрастает вследствие гидролиза LiCl; при 390° и $p > 14$ *мм* рт. ст. наблюдалось небольшое увеличение Р. Отмечена необычная прочность, с которой вода удерживается расплавом. Определены обратные значения констант ур-ния Генри, равные соответственно: при 480° 14, 11,8, 11,3 и 10,8 μ*моль* воды на 1 моль LiCl *мм* рт. ст. и при 390° 30,0 и 30,5.

Теплоты растворения для смесей, содержащих 50 и 60 мол.% LiCl, равны соответственно −8 и −11,0 *ккал/моль*. Н. Рябцев

56855. **Расплавленный бромид сурьмы (3+) как ионизирующий растворитель и поведение растворенных в нем веществ. I. Я н д е р, В е й с** (Geschmolzenes Antimon (III)-bromid als ionisierendes Lösungsmittel und das Verhalten darin gelöster Substanzen. I. J a n d e r G e r h a r t, W e i s J o s e f), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 10, 1275—1283 (нем.)

Приведены результаты наблюдений растворимости большого числа различных соединений в расплавленном $SbBr_3$, данные состава кристаллич. сольватов, графики зависимости от конц-ии р-ров в $SbBr_3$ для криоскопич. коэф. ($[(CH_3)_4N]Br$ (I), NH_4Br (II), KBr (III), TlBr (IV), $Sb(CH_3C_6H_4SO_3)_3$ (V) и ($AlBr_3$) и эквивалентной электропроводности (для тех же в-в и для $GaBr_3$ и $TeBr_4$). Расплавленный $SbBr_3$ подобно воде является ионизирующим р-рителем: электропроводность $SbBr_3$ при 100° равна $1\cdot10^{-5}$ *ом*$^{-1}$*см*, р-ры многих в-в в нем хорошо проводят ток. Собственная электропроводность $SbBr_3$ обусловлена диссоциацией: $SbBr_3 \rightleftarrows SbBr_2^+ + Br^-$; при этом наблюдается сольватация Br^-. I, II, III и IV в расплавленном $SbBr_3$ ведут себя как основания (растет кол-во сольватированных Br^-), V и соли трехвалентной Sb, как к-ты (увеличивается кол-во $SbBr_2^+$), бромиды многовалентных металлов образуют сольваты кислотного характера по схеме: $AlBr_3 + SbBr_3 = SbBr_2[AlBr_4]$. При конц-иях $r < 0{,}01$ *M* I, II и III полностью диссоциированы на ионы. С. Дракин

См. также: Растворимость 56691—56693, 56714, 56721—56724, 56729. Термодинамика р-ров 56591, 56655. Диффузия 56599, 56602. Структура и исслед. св-в в-в в р-рах 56433, 56470, 56594. Р-ры электролитов 56322. Кислотно-основные равновесия 56764, 56765. Твердые р-ры 56652, 56675. Расплавы 56863

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

56856. **Диссоциация нитрата серебра в абсолютном этиловом спирте. К и к и н д а и** (Sur la dissociation du nitrate d'argent dans l'éthanol absolu. K i k i n d a i M a r t h e), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 3, 412—415 (франц.)

При низких конц-иях *c* $AgNO_3$ ($2\cdot10^{-4}$ — 0,13 н.) в абс. этиловом спирте эквивалентная электропроводность Λ р-ра пропорциональна $\sqrt{c}$; экстраполяцией найдена $\Lambda_0 = 42{,}5$ *ом*$^{-1}$*см*^{2} при 25°. Константа диссоциации *K* $AgNO_3$ рассчитана из эксперим. данных различными методами. Наиболее точное значение получено методом Шидловского. А. Городецкая

56857. **Электропроводность солей в расплавленном состоянии. К о ч и н а ш в и л и В. А., Б а р з а к о в с к и й В. П.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1755—1759

Описана мостовая схема для определения уд. электропроводности (ϰ) с электронным осциллографом в качестве нуль-инструмента. Для системы $BaCl_2$—$CaCl_2$ в интервале 700—1100° измерена ϰ, которая закономерно уменьшается с ростом конц-ии $BaCl_2$ и растет с повышением т-ры. Для расплава чистого $BaCl_2$ ϰ равна 2,042 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 1000° и 2,752 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 1300°. Б. Лепинских

56858. **Сравнение методов пузырька и подвижного электрода, применяемых для измерения числа переноса в расплавленных слоях. Л о р е н з, Д ж а н з** (Evaluation of the indicator bubble and electrode displacement methods for transport number measurements in molten salts. L o r e n z M. R., J a n z G. J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1683—1684 (англ.)

Измерены числа переноса в расплавах $PbCl_2$ и AgCl с помощью движущегося пузырька в капилляре. Для расчета чисел переноса использована ф-ла Пуазейля. Полученные результаты сравниваются с литературными данными, полученными тем же методом, а также методом подвижного электрода, и сделан вывод, что последний метод может давать в некоторых условиях ошибочные результаты. Б. Лепинских

56859. **Электрохимические свойства водорода в сплавах на железной основе. К л я ч к о Ю. А., И з м а н о в а Т. А., К у н и н Л. Л.**, Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 127

Показано, что при длительном (до 100 час.) пропускании постоянного тока через образцы сплавов на основе Fe (падение напряжения на образцах составляло 0,12 *мв/мм*) бо́льшая часть растворенного в сплаве водорода перемещается к аноду (анализ на водород осуществлялся методом вакуум-плавления). Полученный результат указывает, по мнению авторов, на существование в сплавах отрицательно заряженного водорода, причем его относительная доля повышается в присутствии гидридообразующих элементов и элементов, способствующих образованию аустенитной структуры. А. Чемоданов

56860. **О закономерностях величин электродных потенциалов металлов. Б и р ю к о в Н. Д.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2240—2258

Автор предполагает, что возникновение скачка потенциала на границе металла М и р-ра является результатом р-ций следующего типа $M + H_2O = MO + H_2$; $MO + H_2O = M(OH)_2$ и $M(OH)_2 = M^{2+} + 2OH^-$. Рассмотрена зависимость стандартных электродных потенциалов E^0 металлов от их атомных весов *A* и от свободных энергий ΔF р-ций восстановления атомарным водородом гидроокислей и окислов металлов. Сделан вывод о наличии периодичности E^0 как функции *A*, соответствующей периодическому закону Д. И. Менделеева, а также о существовании линейной связи между E^0 и ΔF. При рассмотрении зависимости E^0 от *A* для 19 металлов, в том числе для лантанидов, использованы величины E^0, вычисленные автором при помощи линейной зависимости (E^0, ΔF). Обсуждены зависимости работ выхода электронов и величин E^0 металлов от величин ΔF. Н. Хомутов

56861. **Произведение активности ферроцианида кадмия. Б а с и н с к и й, П о ч о п к о** (O iloczynie aktywności żelazocyjanku kadmowego. B a s i ń s k i A n t o n i, P o c z o p k o S t a n i s ł a w), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 449—455 (польск.; рез. англ.)

Э. д. с. элемента Cd(Hg) | насыщ. $Cd_2[Fe(CN)_6]$ (I), $Li_4[Fe(CN)_6]$ (II), насыщ. $Ag_4[Fe(CN)_6]$ | Ag при конц-иях II 0,001; 0,01 и 0,05 *M* постоянна и составляет 0,7683*в* при 25°. Нормальный потенциал электрода Cr(Hg) | насыщ. I, $Li_4[Fe(CN)_6]$ равен 0,5740 *в* при 25°. Отсюда следует, что для I произведение активности $9{,}62\cdot10^{-16}$, а растворимость $6{,}22\cdot10^{-6}$ *моль/л*. A. Fuliński

56862. **Термодиффузионные потенциалы в неизотермических системах. Часть 5. Измерения при наличии градиента концентрации. Ч а п м а н, Т е р р е л л** (Thermal diffusion potentials in non-isothermal systems. Part 5. Measurements in the presence of a concentration gradient. C h a p m a n J., T y r r e l l H. J. V.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 9, 1218—1225 (англ.)

С целью проверки применимости дифференциальных ф-л, выведенных из термодинамики необратимых процессов, к случаю конечных интервалов т-р и конц-ий, измерены э. д. с. термоцепей типа: Ag | AgBr | MBr_n (m_1, T_1^0) ⋮ MBr_n (m_2, T_2^0) | AgBr | Ag при $T_2 - T_1 = \Delta T \approx 10°$ и $m_1 = m_2$ и при $m_2 - m_1 = \Delta m \neq 0$, где

М — К, Mg и La и средние $m \leqslant 1{,}04$; 0,43 или 0,04 *Мл* соответственно. Эксперим. значения э. д. с. соответствующих цепей удовлетворительно согласуются с вычисленными по предложенной ранее теоретич. ф-ле (РЖХим, 1955, 273). Часть 4 см. РЖХим, 1956, 25260.

И. Зайденман

56863. Измерение электродвижущих сил расплавов системы $Na_2O - SiO_2$. Борисов А. Ф., Дертев Н. К., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 16—20

Измерялась э. д. с. в концентрационной цепи Pt — PtRh | $Na_2O \cdot SiO_2$ (c_1) | $Na_2O \cdot SiO_2$ (c_2) | Pt—PtRh при 1000—1200° для расплавов, содержащих 57,1—77,6% SiO_2. На изотермах э. д. с. наблюдаются перегибы вблизи состава $Na_2O \cdot SiO_2$, свидетельствующие о взаимосвязи свойств изучаемых расплавов с диаграммой состояния системы $Na_2O - SiO_2$ (РЖХим, 1954, 43739).

Б. Лепинских

56864. Метод утечки и разновидность метода Зисмана для измерения контактной разности потенциалов между двумя металлами, погруженными в плохо проводящие жидкости. Танака (The leakage method and the sandwich type Zisman method for measurements of contact potential differences between two metals immersed in poorly conductive dielectric liquids. Tanaka Akira), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 829—833 (англ.)

Предложен и описан новый метод измерения контактной разности потенциалов (КРП) двумя металлами, между которыми заключен тонкий слой диэлектрич. жидкости (Ж), обладающей ограниченной проводимостью, названный методом утечки. Принцип этого метода основан на том, что возникающая между двумя металлами КРП обусловливает прохождение через Ж тока, преобразуемого в сигнал переменного тока, который усиливается и регистрируется индикатором переменного тока (катодный осциллограф). Для подобного рода измерений КРП в Ж применен также несколько видоизмененный метод Зисмана (применявшийся ранее главным образом для измерений КРП в вакууме или газе), который заключается в том, что измерение КРП между двумя металлич. электродами, между которыми находится слой диэлектрич. Ж, производится при вибрации одного из них. Сравнение данных измерений КРП между Al, Cu, Ni и Pt в нитро- и дихлорбензоле, выполненных двумя указанными методами, дает удовлетворительное согласие. Оба метода могут быть успешно применены для измерения КРП в Ж с сопротивлением между электродами порядка 10^7—10^{12} *ом*.

М. Герович

56865. Изучение электрокапиллярного поведения ртути в растворах серной кислоты методом висячей капли. Смит, Старк (Electrocapillary behavior of mercury in sulfuric acid solutions by the pendent drop method. Smith Grant W., Stark Vivian), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 195—199 (англ.)

Исследована зависимость тока i и пограничного натяжения γ Hg от потенциала E на стационарной Hg-капле в 10^{-4}—10^{-2} н. H_2SO_4. Величина γ вычислялась по ф-ле, в которой учитывались размеры и форма Hg-капли и разность плотностей обеих сред. Показано, что растворенный O_2 снижает величины i и γ, поэтому измерения проводились в атмосфере N_2. Полученные кривые (γ, E) отклоняются от параболич. формы электрокапиллярной кривой Гуи, обнаруживая более низкую область максимума. Установлено, что изучение электрокапиллярных свойств Hg методом отрыва капли приводит к ошибкам в измерении γ, связанным, по мнению авторов, с тем, что время существования капли до ее отрыва недостаточно для достижения равновесного состояния. Сделан вывод, что метод висячей капли, сменяемой для каждого значения E, является надежным и точным методом измерения электрокапиллярных свойств Hg.

М. Герович

56866. Электрокапиллярное поведение непредельных алициклических и алифатических углеводородов. Герович М. А., Рыбальченко Г. Ф., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 109—115 (рез. англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 9268; 1956, 61161) исследована адсорбция на границе Hg — р-р непредельных 5- и 6-членных циклич. и ненасыщ. алифатич. углеводородов (УВ) методом снятия электрокапиллярных кривых. Непредельные циклич. УВ (циклопентен, циклогексен, циклогексадиен и др.) подобно ароматич. УВ, однако в меньшей степени, адсорбируются на положительно заряженной поверхности Hg. Зависимость адсорбционных эффектов этих соединений (при $\varphi = +0{,}1$ *в*, по насыщ. к. э.) от числа двойных связей или π-электронов в молекуле близка к линейной. Адсорбционная активность убывает в ряду антрацен > дигидро- > тетрагидро- > октагидроантрацен. Качественно подобный адсорбционный эффект на положительно заряженной поверхности Hg наблюден также в р-рах ненасыщ. алифатич. УВ. Адсорбционная активность циклич. УВ выше, чем диеновых алифатич. УВ. В соответствии с выдвинутыми ранее представлениями об особенности электрокапиллярного поведения ароматич. УВ сделан вывод, что наблюдаемые в р-рах ненасыщ. циклич. и алифатич. УВ адсорбционные эффекты имеют аналогичную природу, а именно, обусловлены взаимодействием между π-электронами молекул этих соединений и положительными зарядами поверхности металла. С точки зрения этих представлений авторы объясняют повышение адсорбируемости при переходе от УВ с изолированной к УВ с сопряженной системой двойных связей усилением подвижности π-электронов в молекуле последних.

М. Герович

56867. Электрокапиллярные свойства некоторых производных нафталина, тетрагидронафталина и антрахинона. Запюр (Własności elektrokapilarne niektórych pochodnych naftalenu, tetrahydronaftalenu i antrachinonu. Zapiór Bronisław), Zesz. nauk. Univ. jagiell., 1957, № 14, 71—87 (польск.; рез. русск., англ.)

Измерены поверхностное натяжение σ и скачки потенциала ΔV на границе р-р — воздух для водн. р-ров (содержащих 0,1 *моль/л* KCl) следующих соединений: β-нафталинсульфокислоты (I), Na-соли α-нафталинсульфокислоты (II), Na-соли 2-нафтиламин-1-сульфокислоты (III), 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты (IV), Na-соли антрахинон-1-сульфокислоты, *ac*-тетрагидро-β-нафтиламина (V), *ar*-тетрагидро-α-нафтиламина (VI) и *ac*-тетрагидро-β-нафтола (VII). Показано, что 0,01 *M* р-ры I—V, представляющих собой довольно сильные электролиты, не обладают заметной поверхностной активностью и не вызывают существенных изменений ΔV. Введение в молекулу нафталина гидрофильных групп —OH и —NH_2 приводит к резкому повышению адсорбционного и электрич. эффектов. Р-ры VI и VII, являющихся слабыми основаниями, обладают сильной электрокапиллярной активностью, что выражается в резком понижении σ и росте ΔV. Для 0,005 *M* VI ΔV достигает 0,4 *в* при pH ~ 5. Анализ кривых [(1—σ), pH] и (ΔV, pH) обнаруживает параллелизм между адсорбционным и электрич. эффектами в р-рах VI и VII. На основании полученных данных при помощи ур-ния Каменского, а также на основании графич. анализа зависимости [$\Delta V/100(1-\sigma)$, pH] определены константы диссоциации обоих оснований.

М. Герович

56868. U-эффект-III; эффект движения жидких капель ртути в ртутноэлектродной капиллярной труб

ме. **Подольский, Кушевич, Риверс** (U-effect-III; effect of liquid drop motion in mercury-electrolyte capillary tubes. **Podolsky B., Kushevics G., Rivers J. L.**), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 3, 357—362 (англ.)

При механич. низкочастотных (ω до 600 *гц*) колебаниях открытой (I) или запаянной с обоих концов (II) капиллярной трубки, заполненной отдельными Hg-каплями и р-ром электролита (разб. H_2SO_4, $CuSO_4$ или NaOH; конц. H_2SO_4) на концевых Pt-, Cu- или Fe-электродах трубки возникает периодич. напряжение U той же частоты ω. Это явление, названное авторами «U-эффектом-III» в отличие от ранее описанных «U-эффектов-I и -II» (РЖХим, 1955, 48568), возникает в результате продольных механич. колебаний капель Hg, вызывающих периодич. перераспределение поверхностной плотности зарядов в двойном электрич. слое на границе Hg/электролит. Эффект значительно больше выражен в I, чем в II, что объясняется большей амплитудой (A) смещения капель относительно стенок I. Развита приближенная теория эффекта, качественно согласующаяся с эксперим. данными по зависимости амплитуды U от ω при A = const, U от A при ω = const и по зависимости силы тока короткого замыкания от A при постоянном радиусе капилляра. С теорией согласуется также ясно выраженная зависимость эффекта от общей длины Hg-капель и малая зависимость от их числа. И. Зайденман

56869. **К экспериментальной проверке уравнения электрокапиллярной кривой при высоких температурах. Никитин Ю. П., Есин О. А.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, Сб. 67, 37—41

В продолжение работ авторов (Докл. АН СССР, 1952, 83, 431; 87, 813) измерены токи заряжения поверхности металла, находящегося в контакте с жидким шлаком, при 1500° в тиглях из плавленой MgO. Исследовались сплавы Fe-C и Mn-C, насыщенные углеродом. Шлаки готовились из х. ч. CaO, SiO_2, Al_2O_3. Снята катодная ветвь электрокапиллярной кривой на Mn-C. Значения плотности заряда поверхности металлич. сплавов, найденные из электрокапиллярных кривых и из токов заряжения, для Fe-C равны соответственно $10 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-6}$ *к/см²*, а для Mn-C $9 \cdot 10^{-6}$ и $6 \cdot 10^{-6}$ *к/см²*. Методом сидячей капли изучено влияние добавок Fe и C к Mn на межфазное натяжение его (σ) со шлаком (25% CaO, 63% SiO_2 и 12% Al_2O_3). Добавка 25 ат.% C снижает σ от 1050 до 540 *э/см²*, а добавка 75 ат.% Fe — повышает до 1160 *э/см²*. Экспериментально доказана справедливость дифференциального ур-ния электрокапиллярной кривой при высоких т-рах. Ю. Никитин

56870. **Распределение тока на плоских параллельных электродах в прямоугольном электролизере. Кадaнер Л. И., Цукерник В. М.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2253—2259 (рез. англ.)

В продолжение работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1957, 18700, 18701), рассмотрен очень практически важный случай плоскопараллельных электродов неодинаковой ширины в прямоугольной ванне. Для определения первичного распределения тока на катоде использован метод конформных отображений и дано расчетное ур-ние. Справедливость его доказана экспериментально на примере мало поляризующихся электродов (Cu в р-ре $CuSO_4$) при нескольких соотношениях размеров катода и анода. Для приближенного учета влияния катодной поляризации каждой точке катода приписывается поляризация, соответствующая плотности тока первичного поля в данной точке. Дано расчетное ур-ние, из которого графически можно определить плотности тока вторичного поля (с учетом поляризации). В. Машовец

56871. **Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. III. Об условиях сближения потенциалов выделения металлов за счет энергии, выделяющейся при образовании сплава. IV. Осциллографическое исследование потенциала катода в процессе осаждения сплавов. V. Осциллографическое исследование потенциала катода в процессе осаждения сплава (система медь — цинк, медь — свинец и никель — кобальт). Полукаров Ю. М., Горбунова К. М.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 878—881; 1957, 31, № 10, 2281—2287; № 12, 2682—2689 (рез. англ.)

III. Рассматривается вопрос о том, в какой мере сдвиг потенциала φ разряда ионов, возникающий в результате изменения парц. молярной энергии компонента при его вхождении в сплав, способствует сближению φ их выделения. Анализируется соотношение между величинами смещения φ разряда ионов (за счет энергии взаимодействия при образовании сплава) и сближения φ осаждения металлов. Отмечается, что при наличии значительной энергии взаимодействия и смещения φ выделения металлов в положительную сторону, сближение φ может не наблюдаться, если величины смещения для обоих компонентов будут одного порядка. Исходя из зависимости изменения свободной энергии системы при образовании сплава от его состава, показано, что энергия взаимодействия может приводить к сближению φ выделения металлов только до определенной конц-ии. Ф. Л.

IV. Осциллографич. методом изучены процессы осаждения (O) Ag на стационарном Hg-катоде (1,5 *см²*), Hg на Hg и совместного O Ag и Hg на Hg. При O Hg на Hg в интервале *i* 0,5—6 *ма/см²* изменения потенциала φ катода во времени не обнаружено. В случае совместного O Ag и Hg на Hg (из р-ра 0,01 н. $AgNO_3$ + 0,002 н. $Hg_2(NO_3)_2$) при $i < 25$ *ма/см²* также не наблюдается изменения φ; при $i > 37$ *ма/см²* наблюдаются скачки φ, доходящие до 60 *мв*. Показано, что скачки φ связаны с периодич. растворением твердой α-фазы сплава Ag-Hg в Hg. Совместное O Ag и Cd из цианистого электролита не сопровождается изменениями φ. Сделан вывод, что разряд ионов при образовании сплавов Ag-Hg и Ag-Cd, протекающий при φ катода, превышающих φ разряда ионов наиболее электроотрицательного в данном р-ре металла, происходит одновременно, а не путем последовательного чередования процессов разряда различных ионов. Г. Тедорадзе

V. Приводятся данные по осциллографич. исследованию потенциала φ катода в процессе электроосаждения сплавов: Cu-Zn из цианистого и щавелевокислого р-ров, Cu-Pb из цианистого и Ni-Co из сернокислого электролитов. Наряду с этим проводился контроль φ катода в процессе выделения чистой Cu и H_2. При осаждении сплавов Cu-Pb и Ni-Co изменения φ имеют большой период колебаний, внутри которых происходят колебания с меньшим периодом; установлено, что большие периоды колебаний соответствуют времени образования одного слоя в осадках. Показано, что наблюдавшиеся колебания φ связаны главным образом с процессом выделения H_2. Не было найдено существенного отличия в характере изменения φ катода при осаждении сплавов с различным типом взаимодействия компонентов (твердые р-ры Cu-Zn, Ni-Co и эвтективная смесь Cu-Pb). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 18706. Ю. Полукаров

56872. **Об обмене между фазами в системе металлический Cu/раствор Ag. Бремер** (Om utbytet mellan faserna i systemet Cu-metall/Ag-lösning. **Brehmer T. E.**), Suomen kemistiseuran tiedonantoja, 1956, 65, № 2, 55—58 (швед.; рез. англ.)

В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 25269), исследована скорость осаждения

v Ag на металлич. Cu из р-ров Ag-[8-оксихинолин-5-сульфоната] (I) и $AgNO_3$. С ростом конц-ии I от 0,0012 до 0,006 *M* v возрастает от 2,7 до 71 *мг/см²*; для 0,003 *M* $AgNO_3$ $v = 21$ *мг/см²*. Сделан вывод, что Ag может осаждаться не только из гидратированных ионов Ag^+, но и непосредственно из комплексных частиц.
М. Тойкка

56873. **Влияние концентрации камфоры на электрокапиллярные кривые на ртути и на электродные процессы на кадмиевом амальгамном капельном электроде. Стромберг А. Г., Загайнова Л. С.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 5, 1042—1055 (рез. англ.)

Из электрокапиллярных кривых, снятых на Hg в р-ре 1,0 *M* NH_4OH + 1 *M* Na_2SO_3 + 0,01% желатины + x камфоры (I) (при 18 значениях x от 0 до 1,0 доли насыщения), графически рассчитаны поверхностные конц-ии I (Г) и найдено, что адсорбционный Ψ_1-потенциал пропорционален Γ^2. С учетом зависимости Ψ_1 от потенциала электрода на основании теории замедленного разряда — ионизации получены ур-ния для поляризационных кривых (ПК) для амальгамного электрода. В тех же р-рах с добавкой $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* $CdSO_4$ на капельном амальгамном Cd-электроде сняты анодные и катодные ПК и показано, что в соответствии с теоретич. ур-ниями эксперим. графики зависимости анодного и катодного потенциалов полуволн от Ψ_1 при разных конц-иях I прямолинейны; из их угловых коэф. найдены коэф. переноса $\alpha = 0,77$; $\beta = 0,23$. Показано, что другие результаты поляризационных измерений также согласуются с теорией замедленного разряда ионизации. Сделан вывод, что влияние органич. в-в мол. типа на электродные процессы может быть связано, наряду с другими факторами, с изменением адсорбционного Ψ_1-потенциала. См. также РЖХим, 1955, 9271; 1956, 42818.
И. Зайденман

56874. **К теории катодной защиты. II. Вагнер** (Contribution to the theory of cathodic protection. II. Wagner Carl), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 10, 631—637 (англ.)

Рассчитано распределение потенциала *E* на пластине металла в р-ре электролита при его катодной защите от коррозии для 3 случаев: 1) аноды в виде проволок расположены параллельно катоду; 2) анодные и катодные участки в виде изолированных чередующихся полос лежат в одной плоскости; 3) аноды — изолированные проволоки, лежащие в одной плоскости с катодными участками. В точках катода, наиболее удаленных от анода, *E* должен быть достаточен для восстановления всего поступающего из р-ра O_2; в ближайших к аноду точках *E* катода не должен значительно превышать *E* разряда водорода, так как газовыделение нежелательно. Этим определяется необходимая и достаточная для полной защиты разность *E* в разных точках катода. Сообщение I см. J. Electrochem. Soc., 1952, 99, 1.
В. Машовец

56875. **Влияние ультразвукового поля на анодное растворение меди. Трофимов А. Н.** В сб.: Применение ультраакуст. к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 171—174

Экспериментально изучено влияние ультразвукового поля (частота 710 *кгц*) интенсивностью до 2 *вт/см²* на электрохим. растворение Cu при 20°. Вдоль электрода создавалась стоячая ультразвуковая волна и визуально наблюдалось появление полосатости на электродах, вызванное колебаниями в интенсивности процессов растворения (анод) и осаждения (катод) металла. Области максим. осаждения Cu на катоде соответствуют тем областям акустич. поля, в которых на аноде наблюдается миним. растворение; таким образом, максим. усиление анодного и катодного процессов наблюдается в различных участках стоячей ультразвуковой волны. Озвучивание вызывает деполяризацию электрода. Качественно определен характер электрорастворения Cu, наблюдаемый при изменении условий электролиза.
Б. Кудрявцев

56876. **Исследования анодов для электролиза. Часть 3. Рентгеноскопическое исследование поверхности платинового анода для электролитического производства персульфата. Иноуэ** (Inoue Toshio), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 11, 576—583, E-123 — E-124 (японск.; рез. англ.)

Методом дифракции рентгеновских лучей исследована поверхность (П) полированных Pt-анодов, используемых в произ-ве персульфата. Изучались прокатанные Pt-ленты как свежие, так и применявшиеся в производственных условиях в течение 0,5—3 лет, а также термически чистые и х. ч. образцы Pt. В результате электролиза П образцов перестает быть гладкой. На П обнаружены Pt_3O_4 и $PtO_2 \cdot nH_2O (0 \leqslant n \leqslant 2)$. Появляющийся на П некоторых образцов желтовато-коричневый слой представляет собой, по-видимому, комплексную соль Pt, образующуюся при действии свободных радикалов SO_4 и OH на П Pt-анода. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 42695.
А. Чемоданов

56877. **Спектры электро- и фотолюминесценции оксидных пленок, возникающие при анодном окислении алюминия в растворах щавелевой кислоты. Рузевич** (Widma elektro- i fotoluminescencji warstw tlenkowych powstajacych podczas anodowego utleniania glinu w roztworach kwasu szszawiowego. Ruziewicz Zdzisław), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 731—734 (польск.; рез. англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1957, 47211, 54040) показано, что спектр излучения Al-анода в р-рах щавелевой к-ты во время электролиза идентичен спектру фотолюминесценции окисной пленки, образующейся на Al-аноде.
A. Fuliński

56878. **Электрохимическое окисление и восстановление органических веществ. Мидзугути** (Mizuguchi Jun), Юки госэй кагаку кекайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1957, **15**, № 3, 129—139 (японск.)

Обзор. Библ. 23 наз.

56879. **О некоторых свойствах амальгамных электродов и о перенапряжении водорода на амальгаме натрия. Юрьев Б. П., Евланников Л. М.,** Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 249—256

Рассмотрен вопрос о природе потенциала амальгамного электрода с точки зрения теории стационарных потенциалов. Путем измерения скорости выделения H_2 при анодной поляризации (0,01—0,05 *а/см²*) амальгамы (А) Na (0,267%) в 9,1 н. NaOH при 20° определена частная катодная плотность тока и рассчитана частная анодная плотность тока. Стационарный потенциал А Na практически совпадает с равновесным. Нормальный потенциал изученной А при 25° равен —1,8715 *в*. Константа «а» ур-ния Тафеля для перенапряжения водорода составляет 1,410 *в*.
Ельцов

56880. **Электрохимическое поведение металлокерамического железного электрода в растворах щелочи. Турапов М. К., Муртазаев А. М.,** Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 2, 53—59 (рез. узб.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1958, 31885).
Ельцов

56881. **Влияние катионов на поляризационный потенциал платиновых анодов и на перенапряжение кислорода. Эрдеи-Груз, Шафарик** (Über die Wirkung der Kationen auf das Polarisationspotential der Platinanoden bzw. auf die Sauerstoffüberspannung. Erdey-Grúz T., Šafarik I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1—2, 159—180 (нем.; рез. русск., англ.)

Сняты анодные поляризационные кривые на Pt-электроде в р-рах чистой H_2SO_4 (I), а также в р-рах

I, содержащих сульфаты различных катионов. В широком интервале i (10^{-5}—10^{-2} *а/см²*) зависимость (φ, lg i) линейна. При более высоких значениях i наблюдается резкий подъем φ, сопровождающийся появлением персульфатов в продуктах электролиза. В р-рах чистой I при постоянном и небольшом значении i величина φ растет линейно с конц-ией I, а также увеличивается коэф. b в ур-нии Тафеля. Введение в 2 и 9 н. р-ры I катионов металлов вызывает повышение φ как при постоянной конц-ии I, так и в случае сохранения неизменной ионной силы р-ра. По величине повышения φ катионы располагаются в ряд: $Li^+ < Mg^{2+} < Na^+ < Zn^{2+} < NH_4^+ < Al^{3+} < K^+$. В 2 н. I коэф. b возрастает от 0,106 для Li^+ до 0,135 для K^+. На примере иона K^+ показано, что аналогичный эффект повышения φ под влиянием катионов происходит на платинированном Pt- и Ni-электродах. При i = const ($\leqslant 1 \cdot 10^{-3}$ *а/см²*) наблюдается линейная зависимость φ от lg C_{K^+}. Сделан вывод, что эффект повышения φ под влиянием катионов обусловлен их адсорбцией в диффузной части двойного слоя, в результате которой происходит повышение энергии активации процесса разряда молекул воды, приводящее к росту перенапряжения кислорода. М. Герович

56882. **Влияние переменного тока на перенапряжение кислорода на платиновом аноде в растворах серной кислоты. I. Эрдеи-Груз, Шафарик** (Über die Wirkung des Wechselstromes auf die Sauerstoffüberspannung an Platinelektrode in Schwefelsäurelösungen. I. Erdey-Grúz T., Safarik I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1—2, 201—215 (нем.; рез. русск., англ.)

Изучено влияние переменного тока различной частоты ν на потенциал φ Pt-электрода в 2 и 9 н. H_2SO_4 (I). Наложение переменного тока приводит к снижению кислородного перенапряжения, величина которого зависит от ν, плотности постоянного поляризующего тока (i), а также от конц-ии I. На кривой (φ, ν) имеется минимум при ν 500—1000 *гц*. В 2 н. I максим. снижение φ равно 0,06 *в*, в 9 н. I 0,35 *в*. Деполяризационный эффект уменьшается с ростом i. Так как при высоких i основным электродным процессом является образование надсерной к-ты, сделан вывод, что переменный ток вызывает только ускорение выделения O_2, не оказывая заметного влияния на процесс образования надсерной к-ты. По мнению авторов, деполяризующее действие переменного тока обусловлено периодич. восстановлением и окислением поверхностных окислов на Pt-электроде, участвующих в электролитич. образовании O_2. М. Герович

56883. Об электролизе **нитратов в ацетонитриле.** Шмидт, Штанге (Über Elektrolysen von Nitraten in Acetonitril. Schmidt Hans, Stange Hardi), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 293, № 5—6, 274—285 (нем.)

В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1954, 16087), изучено окисление р-ров $AgNO_3$ и $Cd(NO_3)_2$ в ацетонитриле на Pt-аноде. При электролизе $AgNO_3$ р-р в анодном пространстве окрашивается в коричневый цвет, что авторы объясняют взаимодействием образующихся на аноде N_2O_5 и ионов Ag(2+), присутствие которых доказано аналитически. Показано, что в качестве промежуточного продукта на аноде образуются радикалы NO_3 (или их димер N_2O_6). Растворение Ag-анода в р-ре нитратов авторы объясняют взаимодействием металлич. Ag с NO_3 (или N_2O_6). Обсуждается возможный механизм анодного процесса при электролизе $Cd(NO_3)_2$. Ю. Плесков

56884. **Изучение потерь тока при электрическом получении хлора на ртутном катоде. Часть 4. Поляризационная кривая при электролизе раствора хлорида натрия. Окада, Йосидзава, Сирагами** (Okada Shinzo, Yoshizawa Shiro, Shiragami Osamu), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 7, 306—309 (японск.; рез. англ.)

Изучался электролиз насыщ. р-ра NaCl на Hg-катоде с помощью капельного Hg-электрода. Основной причиной потерь тока без выделения H_2 является восстановление на катоде Cl_2 и ClO^-. На полярографич. кривой на фоне насыщ. NaCl $E_{1/2}$ разряда H^+ составляет — 1,45 *в* (насыщ. к. э.). При добавлении ионов ClO_4^{2-} (I) *id* Cl_2 несколько растет, следовательно, I способствует восстановлению Cl_2. Ионы I дают 4 волны, которые снижаются с увеличением конц-ии NaCl (за исключением 4-й волны). Это снижение усиливается при уменьшении pH и добавлении Cl_2. Предполагается, что I восстанавливается на Hg-катоде до Cr, а конц-ия Cl_2 и ClO^- в катодной пленке растет с увеличением в ней конц-ии OH^-. ClO^- и Cl_2 окисляют Cr^{3+}, Cr^{2+} и Cr до I, и благодаря этому циклич. процессу небольшие кол-ва I уменьшают выход по току без выделения H_2. Ионы CrO_3^- (II) не влияют на выход по току. В 0,1 *М* II на фоне насыщ. NaCl наблюдается волна с $E_{1/2} = -1,5$ *в*; она отвечает р-ции $II + 6e + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O$, скорость которой определяется диффузией ионов H^+. Часть 3 см. РЖХим, 1958, 54548. В. Левинсон

56885. **Электролитическое восстановление тетрахлорида тория в солевых расплавах. Юшина Л. Д.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 272—276

Изучались условия электрохим. восстановления Th в расплавах хлоридов щел. металлов, содержащих 16,1 вес.% $ThCl_4$, при 700° в Mo-тигле, который служил катодом, в атмосфере Ar. Кривые измерения окислительно-восстановительного потенциала системы Th^{4+}—Th^{2+} во времени (при i = 0,01; 0,05 и 0,1 *а*) имеют 3 характерных участка, которые указывают на стадийность процесса восстановления Th^{4+} (РЖХим, 1957, 47547). Установлено, что ионы Th^{2+} и Th^{3+} энергично взаимодействуют с силикатными материалами, а также с Pt и Ta. Б. Лепинских

56886. **О катодном процессе при электролитическом получении алюминия. Машовец В. П.,** Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 274—287

Показано, что применявшиеся различными авторами ф-лы для определения выхода по току $\eta = 1 - (k/I^n)$ и $\eta = c^{1/Il}$ (k — потери, I — плотность тока, c — константа, l — расстояние между электродами) не учитывают электродных потенциалов и хода поляризационных кривых всех процессов, протекающих на катоде: неполного разряда с образованием ионов Al^+; разряда ионов Al^+ ($Al^+ + e \rightarrow Al$), а также р-ций $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ и $Na^+ + e \rightarrow Na$. Б. Лепинских

56887. **Зависимость разрядных характеристик двуокиси марганца от условий ее электролитического осаждения. Кодзава, Восберг** (The relation of the conditions of electrodeposition of manganese dioxide to the discharge characteristics. Kozawa Akiya, Vosburgh W. C.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 2, 59—63 (англ.)

Исследовалось влияние т-ры, плотности тока *D*, состава ванны и нагрева MnO_2 (I) на характеристики MnO_2-электрода, полученного электролитич. путем. Найдено, что перенапряжение (П) электродов в р-ре 0,1 *М* H_2SO_4 + 0,1 *М* $MnSO_4$ растет линейно с т-рой, при которой осаждалась I. С ростом *D*, при которой осаждалась I, П падает. Установлено, что причиной изменения П является не изменение состава I, а изменение истинной поверхности электрода, которое легко определить измерением кол-ва Zn^{2+}, адсорбированного I. Адсорбция Zn^{2+} возрастает с толщиной электрода примерно таким же образом, как и с ростом

D. Однако влияние толщины электрода на форму разрядной кривой (РК) и на кол-во образующегося Mn^{2+} гораздо сильнее, чем влияние *D*. Присутствие NH_4^+ и K^+ в электролите для осаждения I вызывает значительное изменение формы РК; MnO_2-электрод содержит в этом случае примеси указанных ионов в кол-ве тем большем, чем выше была их конц-ия в электролите. Наличие Zn^{2+}, Mg^{2+} и Al^{3+} в том же электролите почти не влияет на форму РК. Нагрев Mn_2O-электрода в печи или в горячей воде от 90 до 140° вызывает изменения формы РК, усиливающиеся с ростом т-ры нагрева. РК для электрода, нагретого до 140°, аналогична по форме РК, получаемым при наличии NH_4^+ в электролите. В. Левинсон

56888. Полярография комплексных соединений и ее аналитические применения. Корыта (Polarographie der Komplexverbindungen und ihre analytischen Anwendungen. Koryta J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 363—373 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Описано влияние комплексообразования на полярографич. волны металлов, обсуждены возможные механизмы разряда комплексов, разобраны полярографич. способы определения констант нестойкости комплексов и скорости их диссоциации. Библ. 29 назв. С. Майрановский

56889. Зависимость между потенциалом восстановления замещенных производных дифенила и углом между ядрами. Пуэнто, Вильпен (Relation entre le potentiel de réduction des dérivés substitués du biphényle et l'angle des noyaux. Pointeau Robert, Villepin Jacqueline), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 20, 1725—1727 (франц.)

На основании расчета в случае дифенила и его замещенных связь между $E_{1/2}$ и углом θ между фенильными ядрами выражается ур-нием $E_{1/2} = 2{,}20\ m - 1{,}05$ ($m = f(\theta)$; при $\theta < 20°$ значения $\Delta E_{1/2}$ меньше 0,04 *в*. Этот вывод подтвержден результатами измерений $E_{1/2}$ для ряда производных (даны в-во, $E_{1/2}$ в *в* относительно насыщ. к. э.): дифенил — 2,60; 4′,6-динитродифенил — 2,62; 4,4′-дифтор-5′,6-динитродифенил — 2,63; 4,4′-дихлор-6,6′—динитродифенил—2,58; 4,4′ дихлор-5,6′-динитродифенил — 2,52; 6,6′-дибромметилдифенил — 2,65. Следовательно, полярографич. метод не позволяет судить о непланарности молекулы. Л. Яновская

56890. Полярографическое восстановление некоторых ароматических альдегидов. Пауэрс, Дей (Polarographic reduction of some aromatic aldehydes. Powers Robert M., Day R. A., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 808—811 (англ.)

В буферных р-рах с pH 1—13, содержащих 25% спирта, исследовано полярографич. поведение бензальдегида (I), *n*-гидрокси-I, *n*-метокси-I, *o*-метокси-I, салицилового альдегида, пипероналя, ванилина, *n*-диметиламина-I, 1-нафтальдегида (II), 2-нафтальдегида и 9-фенантральдегида (III). Проведен макроэлектролиз с выделением полученных в-в, а также кулонометрически определено *n* — число электронов, отвечающих различным волнам. Приведена таблица $E_{1/2}$ и *n* для всех волн. На основании полученных в работе и литературных данных обсуждено влияние строения в-ва на способность его волны с $n = 2$ расщепляться в щел. р-ре на 2 ступени с $n = 1$. В соответствии с предполагаемым механизмом восстановления (согласно которому в первой стадии с $n = 1$ образуется свободный радикал карбинола (СРК)) показано, что у в-в, СРК которых более стабилизован, волна или не расщепляется вовсе, или образующиеся 2 волны (с $n = 1$) имеют близкие *E* . При малой стабильности СРК они быстро димеризуются, образуя пинаконы; при этом волна расщепляется на 2 удаленные друг от друга ступеньки (каждая с $n = 1$). С. Майрановский

56891. Применение теории необратимых полярографических волн к восстановлению нитроалканов в неводных растворителях. Финдейс, Де-Врис (Application of a theory of irreversible polarographic waves to the reduction of nitroalkanes in non-aqueous solvents. Findeis Arthur F., Jr, De Vries Thos), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 797—798 (англ.)

С целью выяснения влияния природы р-рителя и строения деполяризатора на необратимое электрохим. восстановление (В) исследовано полярографич. В нитрометана (I) и 2-метил-2-нитропропана (II) в безводн. метаноле (III), этаноле, изопропиловом и *трет*-бутиловом спиртах. На регистрирующем приборе снималась зависимость максим. (за период жизни капли) тока *I* (макс) от потенциала электрода *E*. Найденная зависимость *I* (макс) от *E* использовалась для расчета гетерог. констант скорости ($K_{f,h}$) и значений αn_α (α — коэфф. переноса, n_α — число электронов, участвующих в замедленной стадии) по ур-ниям Коутецкого (РЖХим, 1957, 3497). Зависимость ($\lg k_{fh}E$) для всех случаев линейна. αn_α для I во всех р-рителях несколько выше, чем для II. Приведена таблица значений *I* пр, $E_{1/2}$, αn_α и $K_{f,h}$. В соответствии с теорией во всех р-рителях (кроме III) *I* (макс) в верхней части волн пропорционален $\sqrt{h}$ (*h* — высота столба Hg), в нижней — почти не зависит от *h*. С. Майрановский

56892. Изучение химического действия высокочастотного электрического разряда. II. Миядзаки, Такахаси (Miyazaki Shozo, Takahashi Saku), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 12, 1781—1785 (японск.)

В продолжение работы, опубликованной ранее (сообщение I, РЖХим, 1958, 31896), изучалось образование HCN из смесей паров ацетона (I) с N_2 и H_2, а также с N_2 и NH_3 в электрич. разряде с частотой 40 *Мгц* при напряжении 2,0 *кв* и $i = 150$ *ма*. Конц-ия паров I изменялась от долей % до 6%, конц-ии H_2 и соответственно NH_3 — от 0,0 до 30,0%. Общее давление газа 1,0 *атм*. При изменении конц-ии паров I выход HCN проходит через максимум. Разбавление смеси водородом сильно снижает выход HCN; при разбавлении смеси аммиаком выход HCN сначала увеличивается (до конц-ии NH_3 10%), затем падает. Обсуждаются возможные схемы механизма образования HCN. Ю. Емельянов

56893. Изучение образования цианистого водорода в электрическом разряде. VI. Миядзаки, Такахаси (Miyazaki Shozo, Takahashi Saku), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1642—1647 (японск.)

Изучалось образование HCN из смесей диэтиловый эфир (I) + N_2; I + N_2 + NH_3; I + H_2 + NH_3 в электрич. разряде частотой 40 *Мгц* в проточной системе при расходе газовой смеси 500, 1000 и 1500 *см³/мин* при общем давлении газовой смеси 1 *атм*. Конц-ия I менялась от долей процента до 30%; при этом конц-ия получающегося HCN проходит через максимум. При уменьшении расхода газа конц-ия HCN увеличивается. Обсуждаются возможные схемы механизма р-ции образования HCN и проводится кинетич. анализ полученных результатов. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 44208. Ю. Емельянов

См. также: Электроосаждение металлов 58046, 58053, 58058, 58059. Коррозия 57775—57777, 57780, 57784, 57793. Полярография 57125, 57166, 57179, 57181, 57185,

57187. Хим. источники тока 57998, 58000. Электропроводность 56793. Газовая электрохимия 56757, 56983. Электрохимия расплавов 58069

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

56894. **Увеличение поверхностной проводимости стекол при соприкосновении с плазмой. Фаулер, Сакунтала** (Plasma augmentation of the surface conductivity of glasses. Fowler R. G., Sakuntala M.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 824—825 (англ.)

Соприкосновение сильно ионизированных газов с поверхностями непроводников (стекол) приводит к появлению поверхностной проводимости (ПП), величина которой, по-видимому, зависит от конц-ии ионов (электронов) в плазме. Этот эффект, вероятно, обусловлен ударами электронов, содержащихся в плазме, и скоростью размещения мигрирующих по поверхности зарядов обоих знаков. ПП может быть обусловлена электронной подвижностью в адсорбированном слое или заполнением зон проводимости поверхностных слоев стекла электронами плазмы. Наиболее вероятной в данном случае является последняя точка зрения, согласующаяся с найденной сильной зависимостью от природы стенок; для пирекса этот эффект больше, чем для стекла Викор. Ю. Эльтеков

56895. **Молекулярная структура поверхностных пленок насыщенных моноглицеридов на воде и связь ее с трехмерными структурами. Меркер, Доберт** (The molecular structure in surface films of saturated monoglycerides on water as related to three-dimensional states. Merker D. R., Daubert B. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 516—519 (англ.)

На основании исследования π, *А*-диаграмм сопоставлены величины мол. площадей (A_1) в жидко-конденсированных монослоях (МС) 1- и 2-моноглицеридов четных насыщ. жирных к-т от C_{10} до C_{18} с результатами расчета сечений молекул по данным рентгеновского анализа для кристаллов в твердом (A_2) и гипотетич. жидком (выше т-ры плавления (A_3) состояниях тех же гомологов обоих рядов. При этом установлено хорошее совпадение величин A_1 и A_3 и небольшие различия в величинах A_1 и A_2. Сходство поверхностных и объемных структур и характера мол. сил, действующих в них, подтверждается также тем, что вследствие бо́льшей легкости перехода МС 1-изомеров в жидко-конденсированное состояние их π, А-диаграммы практически совпадают с диаграммами гомологов 2-изомеров с двумя лишними CH_2-звеньями. С другой стороны, такая же закономерность соблюдается для т-р плавления кристаллов указанных изомеров. Полученные результаты позволяют истолковать различия в строении и свойствах МС моноглицеридов. А. Таубман

56896. **Изучение монослоев. Часть VII. Реакции казеина с красителями и другими ароматическими соединениями в растворе и их связь с адсорбцией на белковых волокнах. Камерон, Джайлс, Мак-Юан** (Researches on monolayers. Part VII. Reactions of casein with dyes and other aromatic solutes and their relation to adsorption by protein fibres. Cameron A., Giles C. H., MacEwan T. H.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1224—1230 (англ.)

Сняты изотермы поверхностного давления для монослоев (МС) казеина (I) на водн. р-рах таннина (II), глюкозы, инозита и ряда ароматич. сульфонатов в кислом р-ре и вблизи изоэлектрич. точки I. II увеличивает жесткость МС вследствие образования Н-связей его ОН-групп с несколькими цепями I. Сравнительно меньшие молекулы глюкозы и инозита не влияют на свойства МС I. Действие больших молекул красителей, в которых имеется 2 или несколько полярных групп, сходно с действием II. Анионы ароматич. сульфонатов, в зависимости от их размеров и наличия полярных групп, способных к образованию Н-связей, могут адсорбироваться под МС I либо проникать в МС. При больших поверхностных давлениях возможно образование двойного слоя анионов сульфонатов под МС I. Авторы считают, что в тех случаях, когда не могут образоваться Н-связи, сродство поверхностноактивных анионов RSO_3^- к белковому волокну объясняется главным образом ван-дер-ваальсовским взаимодействием между углеводородными радикалами соседних молекул красителя. Вследствие притяжения между молекулами красителя на волокне образуется МС или слой мицелл. Часть VI см. РЖХим, 1958, 35576. И. Слоним

56897. **Исследование молекулярной структуры келлина и этилтиокеллина. Габриэлли, Фикальби** (Indagine sulla struttura molecolare della «Khellina» e della «Etiltiokhellina». Gabrielli Gabriella, Ficalbi Augusta), Ann. chimica, 1957, 47, № 9, 1013—1016 (итал.)

При исследовании образованных на поверхности H_2O монослоев келлина (I) и этилтиокеллина (II) найдены следующие значения площади на 1 молекулу: для I 48,3 А², для II 49 и 78,9 А². Последнее значение соответствует горизонтальной, остальные — вертикальной ориентации молекул I и II. Полученные данные подтверждают строение I и II. С. Завьялов

56898. **Адсорбция газа на границе жидкость — газовая смесь при высоких давлениях. Сообщение 6. Левченко Г. Т., Большаков П. Е.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 31—37

Вычислены значения поверхностного натяжения σ на границе вода — азото-водородная смесь трех составов при 25° и давлении до 800 *атм* по значениям σ для систем вода — азот и вода — водород. Хорошее совпадение вычисленных значений σ с эксперим. данными подтвердило правильность предложенного авторами метода выражения зависимости адсорбции от давления (РЖХим, 1955, 25905). Проверена возможность применения правила аддитивности для приближенных расчетов σ на границе жидкость — газовая смесь. Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 42719. Резюме авторов

56899. **Адсорбция каприловой кислоты и ее натриевой соли на поверхности раздела воздух — раствор. Матиевич, Петхина** (The adsorption of sodium octanoate and octanoic acid at the air/solution interface. Matijević E., Pethica B. A.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3-4, 431—443 (англ.; рез. сербохорв.)

Для сопоставления теплоты образования двойного электрич. слоя с теоретич. данными измерено поверхностное натяжение (σ) водн. р-ров каприловой к-ты (I) при 20°. Приведены данные о зависимости σ от pH. Зависимость между σ и конц-ией I аналогична описанной А. Н. Фрумкиным (Z. phys. Chem., 1925, 116, 466). Значения σ при различных конц-иях использованы для расчета теплот адсорбции, подтвердившего теорию двойного слоя. Влияние т-ры на ур-ние состояния монослоя сопоставлено с теорией Дейвиса (РЖХим, 1957, 54068). Я. Сатуновский

56900. **Исследования в области физической адсорбции. Шаи, Халас, Надь, Секей, Сёньи** (Untersuchungen auf dem Gebiet der physikalischen Adsorption. Schay G., Halász I., Nagy F., Székely Gy., Szőnyi S.), Acta chim. Acad. sci. hung.,

1957, 13, № 1—2, 181—200 (нем.; рез. русск., англ.)

Обзор проведенных в 1949—1957 гг. в Будапештском Техническом Университете и Венгерской Академии наук работ Шаи с сотрудниками в области физ. адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах (РЖХим, 1955, 51625; 1956, 50407; 1958, 56903).

З. Высоцкий

56901. Значения дисперсионной энергии в пористых сорбентах. Баррер (Dispersion energies in porous sorbents. Barrer R. M.), Nature, 1958, **181**, № 4603, 176—177 (англ.)

Исходя из того, что энергия E дисперсионного взаимодействия молекулы газа с твердой поверхностью пропорциональна числу N атомов компактного сорбента в единице объема, высказано предположение, что в случае высокопористых сорбентов значительное уменьшение N должно сказаться на величине E. Сопоставлены опубликованные в литературе изостерич. теплоты q сорбции в случае клатратных комплексов Ar с гидрохиноном и Ar, Kr и Xe с водой, а также при адсорбции Ar (главным образом), He, Ne, H_2 и O_2 на шабазите (I), фоязите (II), непористом рутиле (III), угле «саран», непористых сажах «сферон» и «графон». Показано, что, несмотря на предсказываемое теорией увеличение E при переходе от адсорбции молекулы на плоской поверхности ($E = E_1$) к адсорбции между двумя параллельными поверхностями, в полусферич. поре, в длинном цилиндрич. капилляре и в изолированной сферич. полости соответственно в 2, 4, 6,36 и 8 раз в случае высокопористых богатых углеродом сорбентов максим. значение E благодаря уменьшению N никогда не достигает 8 E_1 и равно лишь $\sim 1{,}5—2 E_1$. В случае богатых кислородом **I, II** и III q для Ar при больших θ примерно одинаковы, что объясняется почти полной в данном случае компенсацией противоположных влияний: уменьшения N и наложения потенциалов противоположных стенок пор у I и II.

З. Высоцкий

56902. Адсорбция паров при образовании на поверхности комплексов из молекул адсорбента. Киселев А. В., Докл. СССР, 1957, **117**, № 6, 1023—1026

Теоретически рассмотрена адсорбция паров с учетом взаимодействия адсорбированных молекул в 1-м слое. Рассмотрено образование комплексов молекул вдоль поверхности адсорбента и перпендикулярно к ней. Применением метода квазихим. равновесий выведены ур-ния изотермы адсорбции. Для 1-го случая ур-ние (в линейной форме) $\theta'/h(1-\theta') = k_1' + k_n k_1' \theta'$, для 2-го случая $\theta(1-h)/h[1-\theta(1-h)] = k_1' + k_n k_1' \theta(1-h)$; здесь θ' — степень заполнения поверхности в 1-м слое, $\theta = a/a_m$ — общая степень заполнения, a — величина адсорбции, a_m — величина адсорбции в плотном монослое, h — относительное давление паров, k_1' — константа равновесия при образовании единичного комплекса, k_n — константа равновесия при образовании всех других комплексов 1-го слоя. Показано, что ур-ния Ленгмюра и Брунауэра — Эммета — Теллера получаются из этих ур-ний при определенных условиях как частные случаи. В силу принятых допущений ур-ния являются приближенными. Выведенные ур-ния могут быть особенно полезными при малых энергиях адсорбции, когда взаимодействием между адсорбированными молекулами пренебречь нельзя и изотермы адсорбции вначале вогнуты, а затем проходят через точки перегиба.

А. К.

56903. Адсорбция газовых смесей. I. Статистическая теория физической адсорбции ленгмюровского типа в многокомпонентных системах. Шаи, Фейеш, Сатмари. II. Новый хроматографический метод определения смешанной адсорбции; адсорбция смесей $CO_2 = C_2H_2$ на древесном угле. Шаи, Секей, Сигетвари (Studies on the adsorption of gas mixtures. I. Statistical theory of physical adsorption of the langmuir-type in multicomponent systems. Schay G., Fejes P., Szathmáry J. II. A new chromatographic method for determination of mixed adsorption; adsorption of $CO_2 = C_2H_2$ mixtures on charcoal. Schay G., Székely Gy., Szigetváry G.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **12**, № 3-4, 299—307; 309—324 (англ.; рез. русск., нем.)

I. Развитая ранее (РЖХим, 1954, 39319) для индивидуальных газов статистич. теория физ. адсорбции ленгмюровского типа, согласно которой ур-ние изотермы Ленгмюра может быть выведено из предположения об идеальном (но с молекулами конечных размеров) полностью подвижном двумерном адсорбционном монослое, обобщена на случай многокомпонентных систем. Из теории следует согласующийся с опытными данными вывод о различной величине a_m предельной адсорбции для разных газов, но если принять a_m одинаковой для всех газов, то выведенное ур-ние изотермы для каждого компонента превращается в известное ур-ние Маркгема — Бентона. Рассмотрен частный случай двухкомпонентных систем; сделан вывод, что мерой адсорбируемости (степени взаимодействия газа с адсорбентом) является произведение $a_m b$ (b — константа ур-ния Ленгмюра), а не просто a_m. Эмпирич. правило Льюиса — Джиллиленда, утверждающее, что при данном суммарном давлении сумма относительных величин адсорбции обоих компонентов независимо от их парц. давлений всегда равна единице, является приближенным следствием из предлагаемой теории.

II. Для определения изотерм адсорбции индивидуальных компонентов или их смесей предложен метод фронтальной газовой хроматографии, основанный на различии скоростей газового потока на входе и выходе из колонки в результате адсорбции в слое. Теоретически рассмотрены случаи адсорбции одного газа из смеси с инертным газом-носителем и двух газов без носителя. В первом случае, когда смесью вытесняется чистый носитель, объем газа, вышедшего из колонки до проскока, непосредственно равен мертвому объему колонки и его не надо определять в отдельном опыте. Предложенным методом при 0° и 20° и 0,1—1 *атм* определены (методику см. РЖХим, 1958, 10728) изотермы адсорбции чистых CO_2 и C_2H_2 (из инертного H_2) и их смесей на древесном угле хлорцинковой активации. Из ленгмюровских изотерм чистых газов вычислены хорошо согласующиеся с опытными изотермы смешанной адсорбции. Сопоставление результатов с изложенной в части I теорией показывает, что она в общем несколько лучше согласуется с опытом, чем теория Маркгема — Бентона, хотя и не дает существенных преимуществ при вычислении изотерм.

З. Высоцкий

56904. Теплота адсорбции насыщенного пара этилового спирта из воздуха на активированном угле. Сугер (Ciepło adsorpcji nesyconej pary alkoholu ethylowego z powietrza na węglu aktywnym. Sugier Henryk), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 18, 39—43 (польск.; рез. русск., англ.)

Измерены теплоты адсорбции насыщенного пара этилового спирта на двух сортах активированного угля: $Q_1 = 13{,}03$ *ккал/моль* и $Q_2 = 16{,}45$ *ккал/моль*. Различия между теплотами и величинами адсорбции приписаны различиям в структуре поверхностей: отношение уд. поверхностей обоих сортов угля составляет 0,95, отношение средних радиусов капилляров 2,44, а отношение суммарных объемов капилляров 2,32.

Резюме автора

56905. Аномальные кажущиеся диэлектрические постоянные газов на некоторых пористых адсорбентах. Петри, Мак-Интош (Anomalous apparent

dielectric constants of gases on several porous adsorbents. Petrie S. E., McIntosh R.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 3, 183—190 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 57689) при частоте 3,70 *Мгц* определена зависимость кажущейся диэлектрич. проницаемости ε ячейки, заполненной пористым стеклом «Викор» (фракция 40—60 меш, пористость 37,0%), от кол-ва a адсорбированного на нем бутана (I) или хлористого этила. В отличие от адсорбции на непористых адсорбентах при некотором вполне определенном крит. значении a наблюдается резкое уменьшение ε (РЖХим, 1953, 202). Объяснить это явление, как это было сделано ранее (McIntosh R. и др., Proc. Roy. Soc., 1951, **A208**, 292) в случае системы I — силикагель, предположением о резком уменьшении плотности I в адсорбционном слое при крит. a в данном случае невозможно, так как известный из опыта объем пор пористого стекла не смог бы вместить весь адсорбированный I. Предполагается, что главной причиной указанного эффекта является различие электрич. полей между зернами адсорбента и внутри его пор. Применение описанного ранее (РЖХим, 1956, 3568) метода вычисления ε гетерог. систем с целью проверки этого предположения не дало однозначных результатов (см. также РЖХим, 1957, 54073). З. Высоцкий

56906. **Адсорбция газов на порошкообразном германии.** Делл (The adsorption of gases on germanium powder. Dell R. M.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 12, 1584—1586 (англ.)

На четырех образцах порошкообразного Ge (I), полученного восстановлением спектроскопич. чистой GeO_2 при 600—650° (уд. поверхность S по адсорбции Kr при —195° 0,45—1,37 *м²/г*; посадочная площадка для молекулы Kr принята в 19,4 A^2), в объемной вакуумной установке (при постоянном объеме) измерена адсорбция H_2 ($5 \cdot 10^{-4}$—1,0 *мм* рт. ст.), Co ($4 \cdot 10^{-3}$—0,3 *мм* рт. ст.) и O_2. При 25 и 100° не обнаружено заметной хемосорбции H_2 и CO на восстановленной и окисленной поверхности I; при —195° наблюдается незначительная, зависящая от давления, по-видимому, физ. адсорбция H_2 и CO I. После быстрой хемосорбции O_2 на восстановленном I при 25° и 0,1—0,6 *мм* рт. ст., протекающей по закону $N = k \cdot \lg t + \text{const}$, где N — кол-во адсорбированных атомов O и t — время, наблюдается медленная (до 5 час. и более) сорбция O_2. При спекании I в H_2 при 650—850° адсорбция O_2 на 1 уменьшается как за счет уменьшения S, так и вследствие необратимого изменения физ. строения поверхности I; окисление I в воздухе при 600° с последующим восстановлением также изменяет адсорбцию O_2. Однако адсорбция O_2 на электронном (получен восстановлением в H_2 и прогревом в вакууме при 650—700°) и дырочном (восстановление и откачка при 800—850°) I одинакова. Все результаты объяснены на основе зонной теории строения полупроводников (РЖХим, 1955, 23388, 48622; 1957, 14936; 1958, 13928). З. Высоцкий

56907. **Исследование адсорбции никеля на молибдене с помощью эмиссионного микроскопа.** Мак-Эрвин, Брэдли (Adsorption of nickel on molybdenum in the field emission microscope. McIrvine E. C., Bradley R. C.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 646—652 (англ.)

С помощью эмиссионного микроскопа исследована адсорбция и поверхностная диффузия (ПД) Ni (чистота 99,9%) на Mo. Опыты проводились, как правило, при степени покрытия $\theta \approx 0,2$; исследовалась также область больших θ. Прямым наблюдением показано, что Ni вначале адсорбируется на участках поверхности Mo, отвечающих грани (111), и лишь затем происходит ПД на участки граней с другими индексами; этот факт согласуется с теоретич. выводом о преимущественной когерентной адсорбции на грани (111) Mo, сделанным на основании сравнения параметров кристаллографич. решеток и атомных радиусов Ni и Mo. По температурной зависимости скоростей десорбции и ПД (при $\theta \approx 0,2$) определены энергии активации процессов десорбции ($Q_{\text{Д}}$) и ПД ($Q_{\text{ПД}}$). Найдено, что $Q_{\text{Д}} = 2 \cdot 10 \pm 0,05$ *эв* и не зависит от степени α завершения ПД после первичной адсорбции (в качестве меры α принято изменение эмиссионного тока в каждом отдельном опыте); $Q_{\text{ПД}} = 1,31 \pm 0,08$; $1,42 \pm 0,05$ и $1,48 + 0,06$ *эв* при α 0,25; 0,5 и 0,75 соответственно. В случае больших θ равновесное распределение Ni на Mo зависит не только от т-ры острия, но и от напряженности приложенного электрич. поля. З. Высоцкий

56908. **Восстановление загрязненной поверхности рутила при обезгаживании.** Гебхардт, Геррингтон (Reduction of contaminated rutile surfaces by degassing. Gebhardt J., Herrington K.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 120 (англ.)

С целью проверки результатов работ (РЖХим, 1954, 44484; 1955, 92999), в которых изменение цвета порошков TiO_2 при нагревании в вакууме при 300 и 550° приписывалось небольшой потере кислорода, изучено поведение порошка TiO_2 при обезгаживании в вакууме при 400—600° в «обычных» (установка с масляным диффузионным насосом и смазываемыми кранами) и «чистых» (установка с ртутным диффузионным насосом и ртутными затворами и предварительный прогрев при 600° в токе H_2 в течение 30 мин.) условиях. Изучена кинетика поглощения O_2 образцами, обезгаженными «обычным» (I) и «чистым» (II) методами. Кол-во поглощенного образцом II O_2 составляет $\sim 1\%$ от кол-ва, поглощенного образцом I. Изменение цвета порошков при обезгаживании обусловлено органич. загрязнениями и не характеризует TiO_2 По ур-нию Больцмана из величин сорбции O_2 при различных т-рах и при одинаковом времени обезгаживания вычислена энергия активации сорбции ~ 12 *ккал/моль*. Ю. Эльтеков

56909. **Адсорбция на неорганических поверхностях. II. Адсорбция красителей и родственных им соединений на кремнеземе.** Аллингем, Каллен, Джайлс, Джейн, Вудс (Adsorption at inorganic surfaces. II. Adsorption of dyes and related compounds by silica. Allingham Margaret M., Cullen J. M., Giles C. H., Jain S. K., Woods J. S.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 2, 108—116 (англ.)

В развитие предыдущей работы (сообщение I, РЖХим, 1955, 39850) исследована адсорбция ряда ароматич. соединений (преимущественно красителей), на образцах измельченного кремнезема различного происхождения, из водн. р-ров. Основные красители адсорбируются на отрицательно заряженной внешней поверхности SiO_2 по механизму ионного обмена, образуя монослой мицелл. В случаях метиленовой синей и хлорида псевдоцианина такое представление подтверждается спектральными наблюдениями. Адсорбция не зависит от т-ры и протекает быстро — за несколько минут. Типичные анионные красители (оранжевый I и II) также адсорбируются, но значительно медленнее и в меньшем кол-ве. Оранжевый I, по-видимому, образует моноионный слой, ориентированный перпендикулярно поверхности и связанный с последней H-связями. Оранжевый II связывается через посредств азогруппы. *n*-Нитрофенол адсорбируется за счет H-связей. В образовании адсорбционных связей едва ли участвуют какие-либо иные механизмы помимо ионного обмена и образования H-связей, в отличие

от того, что наблюдалось на TiO_2 и некоторых других сорбентах (см. РЖХим, 1957, 63215). В. Анохин

56910. **Влияние ассоциации органических кислот на адсорбцию из неполярных растворителей. Грязев Н. Н.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 121—124

Установлена ассоциация HCOOH (I) и CH_3COOH (II) при адсорбции из цетана (III) и α-метилнафталина (IV) на волжской опоке № 120 (V) и на силикагеле КСК (VI) и влияние ассоциации на характер изотерм адсорбции. Ассоциация при адсорбции возможна, вероятно, и для ряда других соединений, способных за счет водородных связей давать димеры и более сложные ассоциаты. Определены величины уд. поверхности адсорбентов: для V $S = 150$ *м²/г* и для VI $S = 285$ *м²/г*. Изотерма адсорбции I из III на V имеет S-образный вид. Изотермы адсорбции системы II—III на V и VI имеют волнообразный характер с двумя изгибами: первый изгиб соответствует покрытию поверхности V и VI мономерными молекулами II, ориентированными, вероятно, параллельно поверхности; второй, горизонтальный, участок изотермы соответствует покрытию поверхности V и VI димерными молекулами II. М. Грудинина

56911. **Определение структурной характеристики и удельной поверхности пористого тела по изотерме десорбции. Дерягин Б. В.**, Ж., физ. химии, 1957, 31, № 2, 516—518

См. РЖХим, 1958, 606.

56912. **Физические и химические свойства системы силикагель — вода. I. Определение поверхностных свойств силикагелей по измерениям адсорбции и десорбции. Кольшюттер, Кемпф** (Physikalische und chemische Eigenschaften des Systems Silicagel/Wasser. I. Bestimmung von Oberflächeneigenschaften des Silicagels aus Adsorptions- und Desorptionsmessungen. Kohlschütter H. W., Kämpf G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 5-6, 298—310 (нем.)

Продажный образец силикагеля (I) кипятили с конц. HCl, промывали водой и сушили при 100°. Отдельные порции I нагревали в течение 1 часа при высоком вакууме при т-рах *t* 100, 400, 700 и 1000°. Содержание воды в образцах определяли путем прокаливания при 1100°. Перед адсорбционными опытами образцы I откачивали при комнатной т-ре и высоком вакууме в течение 24 час. Величина уд. поверхности образцов вычислялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции N_2. Сорбция паров H_2O изучалась с помощью вакуумной микробюретки. Давление измерялось дифференциальным масляным манометром. Все полученные изотермы сорбции характеризуются необратимым гистерезисом во всей области p/p_s. Величина необратимости при $p/p_s \to 0$ характеризует кол-во H_2O *m*, прочно связываемой с поверхностью I. *m* растет с возрастанием *t* и при указанных выше значениях *t* равно соответственно 0,004; 0,035; 0,044 и 0,056 *мм³/м²*. Таким образом, несмотря на жесткую термич. обработку, на оставшейся после спекания поверхности возникает большое число центров, способных при 18° к необратимому образованию групп Si—OH. Преимущественные радиусы пор, рассчитанные по ур-нию Кельвина с учетом толщины адсорбированной пленки (2,78 A), равны 14 A независимо от т-ры прокаливания образцов I. Из величин сорбции при 2 и 18° определены изостерич. теплоты сорбции, монотонно убывающие с ростом кол-ва сорбированных водяных паров и приближающиеся к теплоте конденсации H_2O. Ю. Эльтеков

56913. **Исследование адсорбционной способности и структуры активированного силиката магния. Муротани, Сирасаки, Кодаира** (Murotani Hiroshi, Shirasaki Takayasu, Kodaira Hiroyki), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 4, 204-208 (японск.; рез. англ.)

Силикат Mg состава $MgO : SiO_2 : H_2O = 2 : 3 : n$ (I) приготовлен по новому методу — разложением основного силиката Mg к-той. Адсорбционная способность (АС) I сравнивалась с АС обычного силиката Mg (II), полученного взаимодействием $MgCl_2$ с Na_2SiO_3. Адсорбция метиленовой сини на I больше, чем на II. При малых конц-иях адсорбция подчиняется ур-нию Ленгмюра. По рентгеноструктурным данным I аморфен, но уже при высушивании начинает кристаллизоваться, что свидетельствует о присутствии в I свободной SiO_2. Причина, по которой I обладает большей АС, чем II, несмотря на присутствие SiO_2 с малой АС, заключается в дополнительном развитии пористой структуры, явившейся результатом нового процесса изготовления I и обнаруженной электронномикроскопически и методом БЭТ. Я. Сатуновский

56914. **Опыт определения поверхности окиси магния, образующейся при термическом разложении карбоната, по хемосорбции радиоактивной углекислоты $C^{14}O_2$. Протащик В. А.**, Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 315—320

По измерению радиоактивности адсорбционной $C^{14}O_2$ определена уд. поверхность *S* порошков MgO, полученных разложением при 400° $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ и $MgCO_3 \cdot 4H_2O$. Показано, что адсорбция не зависит от времени и т-ры (до 218°) и пропорциональна степени разложения образца. Предполагается, что CO_2 покрывает поверхность MgO монослоем. $S = 157$ или 124 *м²/г* в зависимости от того, является ли упаковка молекул CO_2 на поверхности подобной жидкой или кристаллич. CO_2. А. Клячко

56915. **Сравнение методов определения удельной поверхности порошков по адсорбции газов и по адсорбции из растворов. Тамаки** (Tamaki Kunio), Нихон кагаку дзасси., J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1151—1154 (японск.)

Удельная поверхность *S* активированной окиси Al (I) и нескольких образцов сажи (II) определялась по БЭТ (N_2 при —195°, S_1) и по адсорбции из р-ров стеариновой к-ты в бензоле (S_2), в гексане (S_3) и в водн. р-ре KJ (S_4). Для I S_1, S_2, S_3 и S_4 равны соответственно 79, 55, 45 и 7,9 *м²/г*; для трех образцов II соответствующие значения 14,6, 39 и 79,2; 2,9, 4,1, —; 11,3, 32,5 и 46,8; 16,9, 40,8 и 75, 8 *м²/г*. Автор объясняет эти результаты наличием пор на поверхности I и отсутствием их на поверхности II, а также эффектом полярности сорбента и р-рителя.

56916. **Активированный уголь из стеблей джута. Часть IV. Датта** (Active carbon from jute-sticks. Part IV. Dutta A. B.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, 29, № 5, 263—264 (англ.)

Химическим анализом и определением адсорбционной емкости показано, что активированный уголь из стеблей джута удовлетворяет требованиям, предъявляемым в Англии и в Индии к медицинскому активированному углю. Часть III см. РЖХим. 1958, 611. А. Клячко

56917. **Разделительная способность в газожидкостной хроматографии. Бреннан, Кембалл** (Resolution in gas-liquid chromatography. Brennan D., Kemball C.), J. Inst. Petrol., 1958, 44, № 409, 14—17 (англ.)

Результаты опытов по разделению смесей изопентана и этилового эфира на колонках, заполненных целитом и динонилфталатом, удовлетворительно согласуются с теоретич. ур-ниями. Для опытов применялись колонки, состоящие из ряда U-образных трубок, соединенных между собой короткими отрезками резиновой трубки. Изучена зависимость разделительной способности от скорости потока газа *u* и от давления при

постоянной длине колонки (L), а также от L при постоянной u. В качестве характеристики разделения можно применять величину $R = d - (\delta_1 + \delta_2)$, где d — расстояние между максимумами пиков, δ_1 и δ_2 — ширина полос на высоте, равной половине максимальной. Установлена линейная зависимость R от L.
Б. Анваер

56918. **Преимущества совместного применения высокоэффективных растворителей при двумерной хроматографии. Крестфилд, Аллен** (The advantages of matched high capacity solvents in two dimensional chromatography. Crestfield Arthur M., Allen Frank Worthington), Chromatogr. Methods, 1957, 2, № 1, 9—11 (англ.)

Для определения с помощью двумерной хроматографии на бумаге компонентов, содержащихся в ничтожных кол-вах в гидролизатах рибонуклеиновых к-т, необходимо наносить на бумагу большие кол-ва смеси. Для того, чтобы пятна при этом не растягивались авторы предлагают пользоваться для первого проявления смесью изомасляной к-ты с 0,5 M NH_3 (10 : 6 по объему), для проявления в поперечном направлении — смесью *трет*-амилового спирта, воды и муравьиной к-ты (6 : 3 : 1 по объему). Подробно описана методика работы и предварительной обработки бумаги для удаления мешающих примесей. Приведенные двумерные хроматограммы показывают, что даже при нанесении 652 γ искусств. смеси нуклеотидов пятна получаются относительно круглыми, без хвостов и не перекрываются; при этом появляется несколько слабых пятен от примесей, содержащихся в фирменных препаратах нуклеотидов.
Л. Дмитренко

56919. **Адсорбционная хроматография на бумаге, пропитанной кремнекислотой. Робертс** (Absorption chromatography on silicatreated paper. Roberts J. B.), Nature, 1958, 181, № 4605, 338 (англ.)

Для в-в, малорастворимых в воде (терпены, пигменты листьев, простые и сложные эфиры фенолов, стероиды и др.) и движущихся на обычной бумаге с фронтом проявителя, предложена адсорбционная хроматография на бумаге, содержащей по весу ~ 20% SiO_2. Полоса бумаги медленно протягивается через 25%-ный р-р силиката Na, сушится на воздухе 30 мин. (не досуха), медленно протягивается через 3 н. HCl, снова сушится 30 мин., отмывается в проточной водопроводной воде 2 часа и затем сушится досуха. Перед употреблением бумага активируется 15—30 мин. при 100°. Проявление производится петр. эфиром, бензолом и хлороформом, окрашивание пятен — 1,5%-ным р-ром J в CCl_4.
Л. Дмитренко

56920. **Разделение гидрофобных веществ хроматографией на бумаге из эфиров целлюлозы. Михель** (Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen mit Celluloseester-Papieren. Micheel F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3-4, 331—345 (нем.; рез. русск., англ.)

При хроматографии гидрофобных в-в, не разделяющихся на обычной бумаге (Б), предложено применение Б из эфиров целлюлозы, получаемой этерификацией обыкновенной Б карбоновыми к-тами: уксусной, масляной, бензойной и пальмитиновой; структура Б при этерификации не меняется. Подробно описан метод получения ацетилированной Б. Хроматография проводилась на Б, ацетилированной на 20—25%. Приведены примеры разделения на Б из эфиров целлюлозы ацетатов сахаров, фенолов, ароматич. и алифатич. аминов, гидрофобных красителей, желчных к-т, половых гормонов, жиров и жирных к-т. В случае основных аминокислот с успехом применялись изготовленные автором катионообменная и анионообменная Б.
Л. Дмитренко

56921. **Размер, форма и подвижность ионных зон при электрофорезе на бумаге. Теоретический анализ. Эдуард** (The size, shape and mobility of ionic zones in paper electrophoresis: a theoretical analysis. Edward John T.), Chemistry and Industry, 1958, № 10, 276—278 (англ.)

Рассматривается влияние различных факторов на движение пятна при электрофорезе на бумаге. Скорость движения пятна и изменение его размеров в случае, когда не происходит испарения, определяется в основном соотношением между подвижностями ионов, а также отношением между конц-иями нанесенного и пропитывающего электролита.
И. Слоним

56922. **Теория изомеризационного равновесия при электрофорезе. I. Канн, Керквуд, Браун** (Theory of isomerization equilibrium in electrophoresis. I. Cann John R., Kirkwood John G., Brown Raymond A.), Arch. Biochem. and Biophys., 1957, 72, № 1, 37—41 (англ.)

Предложена общая теория электрофореза и седиментации в двухкомпонентной равновесной системе $A \rightleftarrows B$, в которой изменяется лишь конфигурация или заряд, но не мол. вес молекул. Дается приближенное аналитич. решение для градиента конц-ии. Численный расчет произведен для случая, когда скорости р-ции $A \rightleftarrows B$ в обоих направлениях одинаковы. Показано, что разрешение кривой градиента на два самостоятельно движущихся пика имеет место, если полупериод р-ции достаточно велик по сравнению с длительностью электрофореза.
С. Френкель

56923. **Электрофорез на бумаге и электроосмос. Легу, Манд** (Électrophorèse sur papier et électroosmose. Legoux Yvette, Mende Serge de), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 23, 2048—2051 (франц.)

Для нахождения истинной скорости электрофореза на бумаге необходимо учитывать скорость электроосмоса р-рителя u. Определение u производилось по скорости смещения декстрина с внесением поправки на скорость потока, обусловленного испарением. Изучено влияние pH на u для буферных р-ров Михаэлиса с ионной силой $\mu = 0{,}1$. Максим. значение $u \approx 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ $см^2в^{-1}сек^{-1}$ наблюдалось при pH 7. Исследована зависимость u от конц-ии электролита для буферных р-ров: веронал-натрийвероналя с pH 8,6 и натрийвероналацетат Na-HCl с pH 8,55. Полученные результаты согласуются с теорией: при малых конц-иях u — убывающая линейная функция $\sqrt{\mu}$.
Г. Васильев

56924. **Электрофоретическое разделение амфолитов в среде с градиентом pH. Кауман** (On the electrophoretic separation of ampholytes in a medium of non-uniform pH. Kauman W. G.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 11, 854—868 (англ.)

Исходя из ряда упрощающих предпосылок, теоретически рассматривается поведение диполярных ионов (амфолитов) при одновременном наложении электрич. поля и градиента pH. Выведенные ур-ния показывают, что если положительный электрод находится в кислой области градиента pH, то смесь диполярных ионов разделяется на компоненты с максимумом конц-ии каждого компонента в его изоэлектрич. точке. Ширина зоны компоненты и время установления стационарного состояния обратно пропорциональны градиенту pH и напряженности электрич. поля. Стационарное состояние устанавливается за несколько минут. Эти теоретич. выводы качественно совпадают с данными по разделению белков с помощью электрофореза при наличии градиента pH (РЖХим, 1955, 16077; 1956, 557), где время полного разделения равнялось нескольким минутам.
Л. Дмитренко

56925. **Теория ионообменных процессов. Туницкий Н. Н.** В сб.: Материалы Совещания по примене-

нию ионного обмена в цветн. металлургии. М., 1957, 4—16

Доклад о современном состоянии теорий ионообменного равновесия, кинетики ионного обмена, движения фронтов в ионообменных колонках, вытеснения сильносорбируемого иона слабосорбируемым, хроматографич. разделения ионов и применения метода послойного расчета работы колонок. Библ. 28 назв. В. Анохин

56926. **О некоторых закономерностях обмена катионов на катионитах. Салдадзе К. М.** В сб.: Материалы Совещания по применению ионного обмена в цветн. металлургии. М., 1957, 17—24

При постоянной ионной силе (0,085) смешанных р-ров хлоридов Mg^{2+} и Ba^{2+}, Cd^{2+} и Mg^{2+} и Zn^{2+} и Cd^{2+}, подкисленных HCl, определялись равновесные распределения катионов между р-ром и сульфокатионитом П при варьировании относительного содержания компонентов. Показано, что постоянство константы равновесия, вычисляемой по ур-нию Б. П. Никольского, наблюдается только при учете сорбции ионитом катиона H^+. При этом наблюдаются полная эквивалентность и обратимость обмена и делается вывод, что равновесие любых пар ионов не зависит от присутствия третьего иона; это подтверждено исследованием обмена трех катионов — K^+, Ba^{2+} и Cd^{2+}. Изучено также распределение Sr^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+} и Zn^{2+}, присутствующих в микроколичествах (0,02—0,001 *ммоль/л*), в 0,1—1,0 н. р-рах NH_4Cl, LiCl, $SrCl_2$ или $BaCl_2$ между р-ром и катионитом. При изменениях конц-ий основной соли константы обмена остаются постоянными и, следовательно, закон действия масс соблюдается и при обмене микрокомпонентов. В. Анохин

56927. **Термодинамика катионного обмена. Часть 3. Термодинамические свойства смол, содержащих смесь катионов. Крукшанк, Мирс** (The thermodynamics of cation exchange. Part 3. Thermodynamic properties of resins containing a mixture of cations. Cruickshank E. H., Meares P.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 2, 174—185 (англ.)

Методом, описанным ранее (часть 2, РЖХим, 1958, 28115), определены коэф. избирательности и теплоты обмена в функции относительного состава сорбированных катионов в фазе катионита цеокарб-225 для пар H^+—K^+, K^+—Cs^+ и H^+—Sr^{2+}. Вычислены соответствующие значения парц. свободных энергий, энтальпий и энтропий. Результаты обсуждены с точки зрения различных представлений о строении фазы катионита. Делается вывод о наличии энергетически различных обменных центров и подтверждается предположение Рейхенберга и Мак-Колея (РЖХим, 1956, 28689) о роли флуктуаций поперечной связанности полимерных цепей катионита в усилении этой энергетич. неоднородности. Различие в величине кристаллографич. и гидратированного радиусов ионов имеет существенное значение в механизме сорбции: катион K^+, обладающий меньшим кристаллографич. радиусом, чем Cs^+, легче последнего мигрирует в сетке полимера, но имеет меньшее сорбционное сродство. Простые соотношения осложняются влиянием различной набухаемости катионита при обмене катионов металлов на H^+, что отражается на величине энтропии. Связь H^+ с обменными группами катионита является, возможно, ковалентной. Свойства смешанной H^+—Sr^{2+}-формы катионита близки к свойствам идеальных смесей, но, вероятно, это лишь кажущаяся идеальность, обусловленная случайной компенсацией противоположно действующих факторов. В. Анохин

56928. **Ионообменная сорбция радиоэлементов. Никольский Б. П.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 59—65

Обзорная статья, содержащая оригинальные данные школы автора, выясняющие ионообменную природу сорбции микроколичеств Fe^{3+}, Cr^{3+} и некоторых других катионов на карбоксильной смоле СГ-2 и радиоизотопов Zr^{95} и Nb^{95} из оксалатных р-ров на анионитах. Для сорбционного равновесия микроколичеств 1-го радиоизотопа из р-ра с постоянным солевым фоном справедливо ур-ние $\Gamma_1/C_1 = Kz_1(\Gamma_2/C_2)^{z_1/z_2}f(\gamma) = \alpha_1 = \text{const}$, где Γ_1 и Γ_2 — кол-ва сорбированных ионов на 1 *г* смолы, *z* — заряды обменивающихся ионов, $f(\gamma)$ — множитель, содержащий коэф. активности ионов в смоле и в р-ре, α_1 — коэф. распределения 1-го иона, не зависящий от его конц-ии, но зависящий от природы 2-го иона, создающего «фон», и от наличия в р-ре других ионов в значительных конц-иях, а также от т-ры. Для получения индикаторных кол-в Y^{90} рекомендуется промывать колонку с катионитом КУ-2 насыщ. Sr^{90} р-ром лимонной к-ты после 3—6-дневной выдержки для накопления достаточного кол-ва дочернего продукта Y^{90}. Библ. 68 назв. В. Анохин

56929. **Адсорбция неэлектролитов на органических ионитах. Самуэльсон** (Adsorption von Nicht-Elektrolyten an organische Ionenaustauscher. Samuelson O.), Dechema Monogr., 1956, 26, № 311—331, 219—237 (нем.)

Краткий очерк теории процессов: 1) адсорбции альдегидов в форме их бисульфитных соединений и разделения кетонов на анионитовых колонках, насыщенных бисульфитом, 2) разделения сахаров в форме боратных комплексов на анионитах, 3) извлечения β-дикетонов на колонках с Fe^{3+}-формой катионита, 4) сорбции органич. к-т H^+-формами катионитов, 5) сорбции глюкозы, сахарозы и глицерина катионитами и анионитами из р-ров в 88%-ном спирте, 6) разделения неэлектролитов и электролитов с использованием различия в их распределении между водн. фазой и ионитом в солевой форме (метод «исключения ионов») и применения аналогичного принципа к разделению смесей некоторых неэлектролитов. В. Анохин

56930. **Некоторые катионообменные равновесия на дауэксе-50 при 25°. Боннер, Джампер, Роджерс** (Some cation-excange equilibria on Dowex 50 at 25°. Bonner O. D., Jumper C. F., Rogers O. C.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 250—253 (англ.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1956, 25326; 1957, 68530) тем же методом исследовано равновесие обмена катионов: NH_3OH^+ — H^+, Ca^{2+} — Ni^{2+}, Mn^{2+} — Ni^{2+}, Ba^{2+} — Be^{2+}, Ce^{3+} — Ag^+, La^{3+} — Ce^{3+} и Ce^{3+} — Cr^{3+} на катионите дауэкс-50 с 4, 8 и 16% дивинилбензола. Результаты приведены в форме кривых зависимости коэф. избирательности от относительного мол. содержания обменивающихся ионов в фазе ионита. В порядке возрастающего сорбционного сродства изученные катионы располагаются в последовательности: $NH_3OH^+ < Mn^{2+} < Be^{2+} < Cr^{3+} < Ce^{3+} < La^{3+}$. В том же порядке убывают величины максим. набухания соответствующих солевых форм катионита. Обсуждается возможность сорбции катионов $BeCl^+$, $CrCl^{2+}$ и зависимость относительной сорбируемости и набухания от ионных радиусов и гидратации при различных степенях поперечной связанности катионита. В. Анохин

56931. **Динамика катионного обмена и распределение катионов в слое катионита. Прохоров Ф. Г.** В сб.: Внутрикотловые физ.-хим. процессы, водоподготовка и водн. режимы котлов на электрост. высоких и сверхвысоких параметров. М., АН СССР, 1957, 494—506

При Н-катионировании р-ров, содержащих несколько различных катионов, наблюдается неодновременность проскока их в фильтрат и вытеснение одними катионами других, сорбированных ранее. Относительная сорбируемость катионов коррелирует с их элек-

ролитич. подвижностью *u*: первыми проскакивают катионы, характеризуемые меньшей *u*, а вытеснение сорбированных катионов совершается в обратном порядке, что иллюстрировано результатами опытов со смешанными р-рами хлоридов Ca^{2+} и Na^{+}, Ba^{2+} и NH_4^{+}. Вытеснение из катионита одних катионов другими происходит тем полнее, чем больше разница в их *u*, и поэтому оказывается возможным разделять их простым фильтрованием при достаточном различии *u*. При малом различии зоны отдельных катионов частично перекрывают друг друга. Относительное распределение зон зависит от режима фильтрования.

В. Анохин

56932. **Катиониты с повышенной скоростью ионного обмена. Уайли, Шмитт** (Cation exchange resins with increased rate of exchange. Wiley Richard H., Schmitt J. M.), J. Polymer Sci., 1957, 27, № 115, 587—589 (англ.)

Синтезирован высокопористый сульфополистирольный катионит, на котором обмен катионов H^{+} на Na^{+} протекает в 2—4 раза быстрее, чем на обычных катионитах. В трехгорлой круглодонной колбе на 200 *мл* с мешалкой при 60° смешивают 100 *мл* петролятума, 0,022 *г* Na-алкилсульфата и 0,012 *г* талька. Вводят р-р 2,0 *г* стиролсульфамида, 0,16 *г* ди-(*n*-винилфенил)-сульфона и 0,0022 *г* перекиси бензоила в смеси 2,16 *мл* диметилформамида, 6,48 *г* диоксана и 6,48 *мл* метанола. Полимеризация проводится при пропускании чистого азота, при 100° в течение 25 час. Полученный молочно-белый полимер подвергается гидролизу под действием HNO_2 по ранее описанному способу (пат. США 2597438), для получения Н-формы сульфокатионита.

В. Анохин

56933. **Сульфирование угля. (Часть III. Влияние предварительного окисления на ионообменную активность). Датта, Мукхерджи** (Sulphonation of coal (Part 3. Influence of prior oxidation of coal on ion exchange activity). Dutta Digbijoy, Mukherji B. K.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 4, 205—206 (англ.)

Измельченные образцы каменного угля из Ассама и Пониати и лигнита подвергались окислению при нагревании на воздухе до 140°, после чего исследовалась их растворимость в щелочах и, после сульфирования конц. H_2SO_4, содержание в них обменных сульфо- и карбоксильных групп (РЖХим, 1954, 34999). Волнистая кривая зависимости растворимости в щелочах приблизительно соответствует изменениям обменной емкости, что подтверждает предположение об образовании при окислении поверхностного слоя гуминовых к-т, разлагающихся при более продолжительном нагревании. Однако полного колич. соответствия между содержанием гуминовых к-т и обменной емкостью не наблюдается. Часть II см. РЖХим, 1958, 17261.

В. Анохин

56934. **Применение ионитов для извлечения никеля и кобальта из аммиачных растворов. Чернобров С. М., Горелик Е. М.** В сб.: Материалы Совещания по применению ионного обмена в цветн. металлургии. М., 1957, 64—72

Изучались динамич. обменная емкость (ДОЕ) и полная ДОЕ (ПДОЕ), а также избирательность сорбции Ni (1 *г/л*) и Co (0,95 *г/л*, а при совместной сорбции с Ni 0,2 *г/л*) на сульфоугле (I) в присутствии конкурирующего иона аммония в больших конц-иях: 100 *г/л* карбоната аммония + 50 *г/л* свободного аммиака (pH 11). I поглощает Ni и Co с относительно большой ДОЕ, соответственно 0,5 и 1,2 *мг-экв/г* при полной емкости I 1,8 *мг-экв/г*. При этом ДОЕ не отличается от ПДОЕ и не зависит от первоначальной формы I — водородной или аммиачной. Большая ДОЕ по Co объясняется тем, что Ni в р-ре находится в виде 2-зарядного комплекса $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, а Co — в виде 3-зарядного $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Элюирование производилось серной к-той с хорошим выходом; конц-ия в элюате в 10 раз выше, чем в исходном р-ре.

Л. Дмитренко

56935. **Ионообменные мембраны. Йосикава** (Yoshikawa Sadao), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 12, 603—612 (японск.)

Обзор. Библ. 47 назв.

56936. **Исследования ионообменных мембран. Часть 3. О свойствах двойных мембран при ионообменных процессах. Ода, Муракоси, Сайто** (Oda Kenichi, Murakoshi Masahiko, Saito Takeo), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 10, 531—534, E-112—E-113 (японск.; рез. англ.)

Исследованы приготовленные авторами мембраны (Мб), одна сторона которых функционирует как катионит, другая — как анионит, при наличии хорошей электропроводности. Определялась разность потенциалов *E* между ячейками, разделенными такой Мб, в процессе электролиза 0,5 н. NaCl с помощью Ag-AgCl-электродов. *E* приближенно выражается ур-нием $E = (RTt_H/F)\times \times \ln(a'_H/a''_H) + Ir$, где *r* — электросопротивление Мб, *I* — сила тока, t_H — число переноса H^{+}, a'_H и a''_H — активности H^{+} в катодном и анодном пространствах. При низких плотностях тока наблюдаются значительные отклонения *E* от указанной закономерности, что объясняется частичным участием Na^{+} и Cl^{-} в механизме переноса тока через Мб. Измерялось повышение кислотности по одну и щелочности по другую сторону Мб и найдено, что выход по току мало зависит от т-ры и плотности тока, значительно снижается при повышении конц-ии р-ра. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 42765.

В. Анохин

56937. **Ионообменные мембраны в препаративной и аналитической химии. Блазиус, Ланге** (Ionenaustauschermembranen in der präparativen und analytischen Chemie. Blasius E., Lange G.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 3, 169—188 (нем.)

Описана эксперим. методика разделения ряда неорганич. в-в посредством электродиализа в аппарате, состоящем из нескольких отсеков с чередующимися катионитовыми (КМ) и анионитовыми (АМ) мембранами. В цитратном р-ре при pH 7,5, Mg^{2+} легко отделяется от Al^{3+}, свободно проникая сквозь АМ. Проницаемость слабоосновных АМ для молибдатов и вольфраматов в боратном буфере зависит от pH, варьируя который в пределах 8—9 можно добиться из разделения. Агрегация вольфраматов и молибдатов в кислых р-рах (pH 0,9—1,5) может быть использована для их очистки от посторонних электролитов с помощью сильноосновных АМ. Большое различие в проницаемости КМ для H^{+} и Cu^{2+} использовано для отделения HCl от $CuCl_2$. Путем электродиализа р-ров NaCl и $(NH_4)_2CO_3$ с применением слабоосновных АМ получена Na_2CO_3, причем в качестве источника пополнения анионов CO_3^{2-} может быть использована суспензия $CaCO_3$. Аналогичным способом может быть достигнут перевод нерастворимых солей в растворимые, что показано на примере образования $TlNO_3$ из TlCl. Такой метод применим для солей, насыщ. р-ры которых имеют конц-ии $> 10^{-5}$ н. С помощью электродиализа могут быть получены препараты различных Co-амминовых комплексов аналитич. степени чистоты, без перекристаллизации; могут быть получены комплексные соли, свободные основания которых неустойчивы.

В. Анохин

56938. **Диффузия через ионообменные мембраны. Чернева Е. П., Туницкий Н. Н.** В сб.: Мате-

риалы Совещания по применению ионного обмена в цветн. металлургии, М., 1957, 43—47

Определены эффективные коэф. диффузии HCl в воду и в р-ры NaCl и $CaCl_2$ через мембрану из катионита КУ-2 толщиной 0,19 *мм*. Диффузия в воду протекает медленнее, чем в р-ры солей, и в случае 2-валентного катиона медленнее, чем в случае 1-валентного. В. Анохин

56939. **Поверхностная обменная адсорбция между осадками $BaSO_4$ и растворами $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $CaCl_2$, CsCl, NaCl и Na_2CrO_4. Рютгерс, Хёвел** (Surface exchange adsorption between precipitates of $BaSO_4$ and solutions of $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $CaCl_2$, CsCl, NaCl, and Na_2CrO_4. Rutgers A. J., Heuvel W. van den), Experientia, 1958, **14**, № 2, 55—56 (англ.; рез. франц.)

Адсорбция катионов указанных солей и аниона CrO_4^{2-} из разб. р-ров (порядка 10^{-2}—10^{-7} н.) определялась с помощью радиоактивных индикаторов. Адсорбция следует ур-нию обменной адсорбции $gx/cv = -f + ft/x$, где g — навеска $BaSO_4$, x — число эквивалентов иона, сорбированного 1 *г* $BaSO_4$, t — полное число эквивалентов данного иона, v — объем р-ра, f — константа, характерная для каждого иона. Сорбционная емкость $BaSO_4$ равна $1,4 \cdot 10^{-5}$ *экв/г*; $f(Ba) = 1$, $f(Pb) = 0,44$ $f(Ca) = 0,00137$. Не обнаружена адсорбция Cs^+, Na^+ и CrO_4^{2-}. В. Анохин

56940 К. **Хроматография на бумаге. Изд. 4-е, доп. Крамер** (Papierchromatographie. 4. stark erw. Aufl. Cramer Friedrich. Weinheim, Verl. Chemie, GmbH., 1958, 215 S., ill.) (нем.)

56941 Д. **Энергия адсорбции углеводородов на графитированной саже. Лыгина И. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1958

56942 Д. **Исследование пористой структуры и поверхности адсорбентов физическими методами. Лыгин В. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н. МГУ, М., 1958

См. также: Адсорбция 58524, 58604, 58911. Поверхн. натяжение, смачивание 58611, 58612, 58616, 59251, 59551. Исслед. поверхностей 58904, 58905, 58907, 58909, 58913, 58927, 58930. Хроматография 57241; 21544Бх, 21568Бх, 21569Бх, 22212Бх. Ионный обмен 58566. Электрофорез 21526—21528Бх, 21545Бх—21547Бх, 21549Бх, 21550—21560Бх, 22213Бх, 22216Бх, 22276Бх, 22395Бх, 22404Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

56943. **Физико-химические свойства гидрозолей золота, защищенных протальбинатом натрия. Вуйцяк** (O fizykochemicznych własnościach hydroholi złota chronionych protalbinianem sodu. Wójciak Wacław), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 601—620 (польск.; рез. англ.)

Изучены гидролизом Au (I) с протальбинатом Na в качестве защитного коллоида. Цвет I пурпуровый в проходящем свете, пурпурно-черный в отраженном свете. Цвет не изменяется во времени и при облучении УФ-светом. Вязкость I с возрастом сначала падает, затем растет. Наблюдаемые изменения в молодых системах (МС) больше, чем в старых (СС). Электролитич. проводимость I растет с возрастом; под влиянием УФ-света проводимость МС растет, а СС убывает. Электрокинетич. потенциал ζ изменяется во времени; для МС изменения по большей части отрицательные, для СС положительные. Под действием УФ-света ζ всех I изменяется. На основании полученных данных сделан ряд предположений о строении I и происходящих в них изменениях при старении. A. Fuliński

56944. **Свойства системы желатина — хлорное железо — нейтральный электролит — соляная кислота (или гидроокись натрия) в водной среде. I. Феноменологическое описание и метод изучения путем деления на более простые системы. Вольф, Тежак** (The behaviour of the system gelatin — ferric chloride — neutral electrolyte — hydrochloric acid or sodium hydroxide in an aqueous medium. I. Phenomenology and the method of investigation by division into simpler systems. Wolf R., Težak B.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 461—476 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Изучена 4-компонентная система: желатины (I) — $FeCl_3$ — NaCl — pH (HCl или NaOH) при конц-ии I 0,425% и т-ре 20° и переменных конц-иях остальных компонентов. Измерены мутность и электрофоретич. подвижность частиц. Построена объемная диаграмма состояния в координатах: lg конц-ии $FeCl_3$ — lg конц-ии NaCl — pH, и ограничены области прозрачного р-ра, геля и области образования хлопьев и осадка гидроокиси железа. Для систематич. изучения 4-компонентной системы авторы считают необходимым предварительное изучение более простых систем: $FeCl_3$ — pH; $FeCl_3$ — NaCl — pH; I — pH, I — NaCl — pH; I — $FeCl_3$ — pH. И. Слоним

56945. **Исследования в ультрацентрифуге с искусственной границей. III. Седиментация медленного компонента в присутствии быстрого. Херш, Шахман** (Ultracentrifuge studies with a synthetic boundary cell. III. Sedimentation of a slow component in the presence of a faster species. Hersh R. T., Schachman H. K.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 170—178 (англ.)

Р-р быстрого компонента, в данном случае — вируса кустистой карликовости (BSV), наслаивался поверх такого же р-ра, дополнительно содержащего другой медленно седиментирующий компонент («индикатор»), (относительно эксперим. техники см. часть II, РЖХим, 1956, 50447). При такой постановке опыта между BSV и индикатором образуется искусственная граница, за движением которой можно следить обычным путем. В модельных опытах с ДНК в качестве индикатора показано, что на этой границе происходит накопление BSV, так как в слое р-ра с ДНК он движется медленнее, чем над границей. Происходящие в результате конвекционные искажения делают невозможными измерения седиментационного коэф. индикатора. С другой стороны, на основе простых предположений о конвекционном перемешивании удается рассчитать кол-во накапливающегося у границы BSV в хорошем согласии с опытом. Результаты опытов очень хорошо согласуются с вычислениями, основанными на законе сохранения массы и позволяющими предсказать влияние медленно седиментирующего компонента на быстрый и наоборот. Описано также приспособление для правильной установки кюветы в роторе. Эта установка играет большую роль, так как в опытах описанного типа даже ничтожный перекос секториальной полости кюветы относительно соответствующих радиусов ротора может привести к огромным конвекционным возмущениям. С. Френкель

56946. **Исследование кинетики развития деформации сдвига в водных растворах глицерина, сахарозы и ксилита. Хайленко Л. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 6, 1135—1137

Прибором Шведова (РЖХим, 1955, 28418) сняты реограммы для безводного и водного глицерина (I), р-ров сахарозы (II) и ксилита (III) в области напряжений $2 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-5}$ *дн/см²*. Сухой I ведет себя как

...ньютоновская жидкость. При разбавлении водой появляются упруго-вязкие свойства, достигающие максимума в 70%-ном р-ре I. Равновесный модуль для 80, 70 и 60%-ного водн. I равен соответственно 0,03; 300,0; 80 *дн/см²*. Упругость обнаружена также у 50%-ных р-ров II и III при 20°. При нагревании р-ра II до 100° структурная сетка в нем разрушается, при охлаждении до 20° восстанавливается. Автор объясняет появление в конц. водн. р-рах I, II и III механически жестких упруго-вязких тиксотропных структур действием водородных связей.

И. Слоним

56947. Адсорбционное пластифицирование поверхностного слоя под влиянием смазок при обработке металлов давлением. Вейлер С. Я., Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 3, 415—418

В развитие предыдущих работ по исследованию эффективности жидких смазок при обработке металлов давлением установлено, что действие адсорбционно-активных жидкостей определяется не понижением сил трения адсорбционными слоями, образующимися на внешних поверхностях, а пластифицированием тонких поверхностных слоев (ПС) металла в соответствии с эффектом адсорбционного понижения прочности. Показано, что жидкие инактивные смазки (вазелиновое масло) с увеличением деформации металла повышают сопротивление срезу ПС, а твердые (парафин) снижают его только при относительно небольших усилиях волочения. С повышением же давления они выдавливаются и их действие падает. Активные смазки (жирные к-ты, спирты, водн. р-ры мыл), наоборот, независимо от своей малой вязкости и при больших усилиях сохраняют высокую эффективность. Толщину пластифицированных ПС можно оценить примерно в десятые доли μ.

А. Таубман

56948. Исследование коагуляции каучуковых латексов при помощи радиоактивных изотопов. Сандомирский Д. М., Вдовченкова М. К., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 80—83 (рез. англ.)

С применением в качестве радиоактивного индикатора Ca^{45} измерено кол-во катиона, необратимо связываемого при коагуляции латекса (Л) р-ром $CaCl_2$. Для Л Л-4, Л-3, ВХ-2, СКС-30п, СКС-50п, натурального Л, квалитекса, ревультекса, ревертекса определено кальциевое число (КЧ) — кол-во Ca^{2+} в *мг-экв*, связанного с 1 *г* коагулята. Показано, что КЧ не зависит от конц-ий коагулирующего р-ра и Л. КЧ уменьшается при хранении и диализе Л, при старении Л при 70° и при центрифугировании, повышается при введении дополнительных защитных в-в и может служить для характеристики технологич. свойств Л, определяемых устойчивостью к действию электролитов. Опытами с коагуляцией Л ВХ-2, защищенного Na-солью парафиновых и тридециловой к-т, меченных C^{14}, показано, что в форму нерастворимой Ca-соли переходит лишь ~ 24% защитного в-ва. При коагуляции Л с помощью $H_2S^{35}O_4$ не происходит адсорбции аниона на коагуляте.

И. Слоним

56949. О природе дисперсности пластичных глин. Альперович И. А., Будников П. П., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 3, 463—465

Предложен метод изучения чисто флокуляционной агрегации глин с помощью дезаэрирования и седиментометрич. анализа при предварительном растирании массы. Изучен флокуляционный распад монтмориллонитовых глин Бескудниковского и Кучинского месторождений. В пастах пластичных глин микропузырьки воздуха (МВ), прилипая к гидрофобным участкам поверхности минер. частиц, способствуют флокуляции. Дезаэрирование приводит к разрушению флокул, не затрагивая коагуляционных агрегатов. При насыщении глин ионами Na^+ наряду с этими агрегатами распадаются и флокулы. Агрегация первичных частиц в пластичных почвенно-коллоидных системах происходит не только за счет электролитич. коагуляции, но и за счет флоккуляции, связанной с наличием МВ. В этих системах имеется равновесие между коагуляционными и флокуляционными агрегатами.

И. Усков

56950. Применение микроэлектрофореза для изучения поверхностных свойств нерастворимых окислов. Джохансен, Бьюкенен (An application of the microelectrophoresis method to the surface properties of insoluble oxides. Johansen P. G., Buchanan A. S.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 398—403 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1957, 50938) методом сняты кривые зависимости электрофоретич. подвижности (*u*) от pH для суспензий осадков SnO_2, TiO_2, Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3 и синтетич. алюмосиликатов. С увеличением pH *u* уменьшается, проходит через нулевое значение и делается отрицательной. Авторы объясняют ход кривых (*u*, pH) ионообменными процессами на поверхности частиц: в присутствии HCl диффузный слой образован ионами Cl^-, а в щел. среде — ионами Na^+. При прокаливании окислов при 850—1000° происходят дегидратация и рекристаллизация. Поверхность частиц Fe_2O_3 и TiO_2 делается более кислой, а частиц SnO_2 — более основной; во всех случаях свойства осадков после прокаливания приближаются к свойствам природных кристаллов. В ряду синтетич. алюмосиликатов, полученных осаждением NH_3 смесей Na_2SiO_3 и $Al(NO_3)_3$, основной характер убывает с уменьшением кол-ва Al_2O_3. При содержании 100, 57, 48, 34% Al_2O_3 изоэлектрич. точка лежит соответственно при pH, 8,4; 7,0; 6,4; 5,0. Поверхность частиц SiO_2 сохраняет кислый характер вплоть до pH 3.

И. Слоним

56951. Электрофорез золей окиси меди. Часть 3. Адсорбция ионов частицами золя. Пейн (Electrophoresis in copper oxide sols. Part 3. Adsorption of ione by the particles. Paine H. H.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 2, 241—249 (англ.)

В продолжение исследований (часть 2, РЖХим, 1956, 9538) для изучения обменной адсорбции (А) анионов на положительно заряженных частицах золя CuO измерены уд. электропроводность ($\varkappa$) и электрофоретич. подвижность (*u*) золя при различных конц-иях электролитов: $KHCO_3$ (I), K_2SO_4 (II), $CuCl_2$ (III), в интервале 10^{-6}—10^{-4} *г-экв/л*. Начальная $\varkappa \leqslant 0{,}7 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*^{1}. Измерения $\varkappa$ и *u* для золей с различным содержанием I указывают на значительную А HCO_3^- частицами золя, близкую к А SO_4^{2-}, что можно объяснить переходом HCO_3^- в CO_3^{2-} под действием противоионов OH^-. Повышенные значения $\varkappa$ для более конц. золей (до 0,64 *г/л* Cu) автор объясняет появлением в р-ре свободных OH^- в результате анионного обмена. При добавлении II к золю обнаружена А SO_4^{2-}, заменяемых в р-ре ионами HCO_3^-. По смещению кривой ($\varkappa$, *c*) для золя с различным содержанием III по отношению к кривой для р-ра III вычислена А Cl^- при разных *c*. Сопоставление изотерм А для Cl^- и SO_4^{2-} показывает, что А Cl^- (выраженная в *г-экв*) в 15 раз меньше, чем SO_4^{2-}.

Г. Васильев

56952. Энергетическое взаимодействие между текстильными волокнами и пигментными загрязнениями в процессе мытья. Часть II. Ланге (Über die energetische Wechselwirkung zwischen Textilfasern und Pigmentschmutz beim Waschprozeß. Teil II. Lange H.), Kolloid-Z., 1958, 156, № 2, 108—113 (нем.)

Рассмотрено влияние на процесс мытья установленной ранее (часть I, РЖХим, 1958, 24383) зависимости

между энергией взаимодействия текстильного волокна с частицей пигмента и значениями граничного потенциала и конц-ии электролита в моющем р-ре. Процесс мытья может быть разбит на две стадии: проникновение жидкости между частицей пигмента и волокном и последующее удаление частицы. По мнению автора, условиям мытья ближе всего соответствует модель плоскость — шар. Показано, что для этой модели увеличение конц-ии электролита при постоянном потенциале уменьшает энергию, необходимую для удаления частицы пигмента с волокна, однако при этом увеличивается также и вероятность обратного осаждения частицы из р-ра на волокно. В р-рах ионных моющих средств с ростом конц-ии электролита, как правило, увеличивается и граничный потенциал, что также облегчает удаление загрязнений. При весьма малых расстояниях между волокном и частицей расчет энергии взаимодействия усложняется вследствие влияния адсорбционных слоев на поверхностях частицы и волокна. И. Слоним

56953. К рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами и светорассеянию коллоидных систем. Кривые рассеяния тел правильной формы. Бейдль, Бишоф, Глац, Пород, Заккен, Вавра (Zur Röntgenkleinwinkelstreuung und Lichtstreuung verdünnter kolloider Systeme. Streukurven regelmäßiger Körper. Beidl G., Bischof M., Glatz G., Porod G., Sacken J. Ch. v., Wawra H.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 10, 1311—1318 (нем.)

Построение теоретич. кривых рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами системами частиц различной формы и сравнение с ними эксперим. кривых дает возможность однозначно определять форму рассеивающих частиц. Кривые рассеяния построены для частиц, имеющих форму эллипсоидов, круговых и эллиптич. цилиндров, прямоугольников и эллипсов с различными соотношениями параметров (осей, высот, радиусов, сторон). В основе расчетов лежит ф-ла Дебая для рассеяния рентгеновских лучей газами. Для практич. построения кривых рассеяния функция Дебая разложена в степенной ряд. Предполагается, что рассеивающая система монодисперсна, имеет достаточно слабую конц-ию и обладает практически однородной электронной плотностью. Построенные кривые применимы и для светорассеяния при условии, что разница показателей преломления р-рителя и диспергированного в-ва не слишком велика и что в-во не металл. Э. Казбеков

56954. Синтез новых поверхностноактивных веществ и их применение. Комори, Сабуро, Сайсин-но катаку то соно оё, 1957, № 9, 149—162 (японск.)

Обзор. Библ. 34 назв.

56955. Исследование некоторых безводных натриевых мыл с помощью инфракрасной спектроскопии. Чапман (An infrared spectroscopic examinations of some anhydrous sodium soaps. Chapman D.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 784—789 (англ.)

На основании полученной детальной картины спектров Na-мыл жирных к-т от C_2 до C_{18} в области 1800—600 *см*$^{-1}$ обсуждены некоторые их особенности, а также изменения в них, вызванные переходом мыл при повышенных т-рах в жидко-кристаллич. состояние. А. Таубман

56956. Об изменениях мыльных частиц под действием ультразвука. Маль (Über Veränderungen von Seifenpartikeln bei Ultrabeschallung. Mahl H.), Kolloid-Z., 1958, 156, № 2, 113—116 (нем.)

При обработке ультразвуком колл. мыльных р-ров наряду с обычно происходящим разрывом агрегатов наблюдается также возникновение волокнистой структуры внутри пластинчатых частиц при сохранении их внешних границ. Образующиеся волокна ориентируются по определенным кристаллографич. направлениям. С. Ликовский

56957. Взаимодействие анионных детергентов и некоторых полярных алифатических соединений в пенах и мицеллах. Сойер, Фаукс (Interaction of anionic detergents and certain polar aliphatic compounds in foams and micelles. Sawyer W. M., Fowkes F. M.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 2, 159—166 (англ.)

Исследовано влияние добавок недиссоциированных соединений: спиртов, амидов, эфиров глицерина и др., на устойчивость пен (УП) в р-рах додецилсульфата Na (I), вторичного алкилсульфата Na (II), тетрапропиленбензолсульфоната Na (III) и *н*-алкилбензолсульфонатов (IV), с одновременным определением состава смешанных монослоев по данным измерений поверхностной активности р-ров. Все указанные добавки повышают УП, причем наиболее сильно их влияние проявляется в р-рах **I** и очень слабо — в р-рах **III; II** и **IV** занимают промежуточное положение. Соответствующий ряд по эффективности действия добавок: первичные спирты < эфиры глицерина < амиды. Термодинамич. истолкование полученных результатов позволило объяснить связь между эффективностью добавок, их поверхностной активностью и способностью снижать *C*(кр.) мицеллообразования в р-рах **I-IV**. Показано, что в смешанных монослоях между детергентами и добавками отсутствуют специфич. мол. взаимодействия и повышение УП определяется только увеличением поверхностной мол. доли добавки. А. Таубман

56958. Желатинизация монтмориллонита. Олфен (The gelation of montmorillonite. Olphen H. van), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 1, 144 (англ.)

Мак-Юэн и Пратт (РЖХим, 1957, 57235) обнаружили в золях бентонита (**I**) из Уайоминга наличие длинных плоских лент из частиц, соединенных краями, а в статьях автора (Faraday soc. Discussion., 1951, **11**, 83) был сделан вывод о присутствии в золях волнистых лент, в которых край одной из частиц **I** соединен с плоскостью следующей и т. д. Автор объясняет это расхождение тем, что он изучал суспензии Na-**I**, а в работах Мак-Юэна и Пратта применялся природный **I**, содержащий Na^+ и Ca^{2+}. В связи с различием в структуре реологич. свойства золей Na-I и природного Na-Ca-I также совершенно различны. И. Слоним

56959. Желатинизация монтмориллонита. Мак-Юэн, Пратт (The gelation of montmorillonite. M'Ewen Marjorie B., Pratt Margaret I.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 1, 145 (англ.)

Различие в структурах между золями бентонита из Уайоминга, изученными авторами, и золями, описанными Олфеном (см. пред. реф.), может быть связано с разницей в толщине частиц. В 1-м случае она не превышала одного кристаллич. слоя, а во 2-м была значительно больше. И. Слоним

56960. Влияние pH на желатинизацию растворов поливинилового спирта под действием борной кислоты. Мразек (Vliv pH na gelovatění roztoků polyvinylalkoholu s kyselinou boritou. Mrázek Jaroslav), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 10, 567—569 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследованы при различных pH водн. р-ры поливинилового спирта (**I**) (2—10%) с добавлением борной к-ты (**II**) (0,1—2%). Желатинизация не наступает при pH < 8 и происходит мгновенно при pH > 8, что опровергает выводы других авторов (Irany E. P., Industr. and Engng Chem., 1943, **35**, 1, 290), согласно которым желатинизация протекает в течение нескольких минут после прибавления **II** к р-ру **I**. Отмечен-

ные явления объяснены тем, что в кислой среде в р-рах I этерификация II практически не происходит, так как ионы H+ в известной мере блокируют электронные пары кислородов гидроксила. Я. Сатуновский

56961. **К вопросу о построении кинетической теории желатинирования.** **Ефремов И. Ф., Нерпин С. В.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 6, 757—758 (рез. англ.)

См. РЖХим, 1957, 74130.

56962. **О влиянии электролитов на образование ритмических осадков.** **Шемякин Ф. М., Карпов А. Н.**, Сб. научн. работ Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 39—43

Изучено влияние электролитов на образование ритмич. осадков $CaHPO_4$ при диффузии р-ра Na_2HPO_4 в геле агара, содержащие $CaCl_2$. Отмечено, что KNO_3, CH_3COOK, KCl, K_2CrO_4 и KJ не оказывают заметного влияния на ритмич. осаждение; прибавление к внешнему р-ру сульфата, йодата, тартрата и цитрата K уменьшает толщину наслоений, расстояние между ними и число наслоений. Авторы объясняют действие 2- и 3-валентных анионов увеличением проницаемости и уменьшением толщины мембран осадка $CaHPO_4$, а также ионообменной адсорбцией на поверхности осадка. И. Слоним

56963. **Устойчивость пен. Часть 1. Структура и устойчивость пен.** **Врис** (Foam stability. Part 1. Structure and stability of foams. **Vries A. J. de**), Recueil trav. chim., 1958, **77**, № 2, 81—91 (англ.)

Теоретическое введение к серии статей. Отмечено значение поверхностного натяжения γ для устойчивости пен. На основе ур-ния Гиббса показано, что при деформации пленки пены, образованной р-ром поверхностноактивного в-ва, увеличение свободной энергии, вызываемое увеличением γ, во всех практически важных случаях имеет тот же порядок величины, что и прирост энергии за счет увеличения площади пленки. Рассмотрен характер процесса дренажа жидкости из пены, образованной сферич. пузырьками газа, и пены, ячейки которой образуют многогранники. В последнем случае уменьшение толщины пленки происходит не только под влиянием силы тяжести, но и вследствие эффекта капиллярного всасывания. И. Слоним

56964. **О движении аэрозольных частиц в поле молекулярной диффузии.** **Фаси** (Sur le déplacement des particules d'aérosols au cours des processus de diffusion moléculaire. **Facy Léopold**), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 102—104 (франц.)

Изложена полуколич. теория впервые обнаруженного автором явления диффузиофореза (РЖХим, 1956, 28721). Показано, что скорость диффузиофореза в случаях $d/\lambda \ll 1$ и $d/\lambda \gg 1$ (d — диаметр частицы, λ — средняя длина свободного пути газовых молекул) не зависит от d. Н. Фукс

56965. **Теория движения малых аэрозолей частиц в поле диффузии.** **Дерягин Б. В., Баканов С. П.**, Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 6, 959—962

Рассмотрено движение аэрозольных частиц, размер которых значительно меньше средней длины свободного пути газовых молекул, в поле диффузии. Функции распределения скоростей молекул бинарной газовой смеси найдены в первом приближении теории Чепмена-Энскога. Получены выражения для упорядоченной скорости частицы в системе координат, связанной со стефановским потоком (U), а также для неподвижной системы координат (U'). Для случая смеси воздух-водяной пар при 1 *амт* и 20° $U' = 1{,}47 \times \times 10^{-2}/l$ *см/сек*, где l — расстояние, на котором влажность убывает от 100% до 0. Качественно рассмотрены явления, возникающие в системе, состоящей из разделенных высокопористой перегородкой (П) сосудов, наполненных газовыми смесями с различной конц-ией. В квазистационарном состоянии в системе должен возникнуть перепад Δp полного давления, вызывающий течение газовой смеси через П, компенсирующее эффект диффузии. Δp не зависит от толщины П и обратно пропорционален среднему диаметру пор П. Н. Фукс

56966. **Доказательство наличия разрывов в слоях капелек на поверхности нагретой жидкости.** **Левенгуд** (Evidence of rupture in droplet layers on heated liquid surfaces. **Levengood W. C.**), Amer. J. Phys., 1958, **26**, № 1, 35—37 (англ.)

На поверхности воды, нагретой до 70—80°, образуются углубления и трещины, хорошо заметные при косом освещении, особенно на подкрашенной чернилами воде. Микроскопич. наблюдение показывает, что на высоте ∼ 0,8 *мм* над поверхностью нагретой жидкости образуется слой капелек диам. 0,05—0,1 *мм*. Этот слой находится в непрерывном движении и пополняется за счет новых капелек, образующихся при конденсации паров в воздухе на высоте ∼ 1 *см* от поверхности, где т-ра падает до комнатной. Слиянию капелек с массой жидкости препятствует восходящий от поверхности ток пара. Пленка масла толщиной в несколько мол. слоев на воде уменьшает неоднородность поверхности. И. Слоним

56967. **Влияние электростатического поля на скорость истечения струи раствора лака из сопла и на распад струи.** **Эстерле** (Zum Einfluß des elektrostatischen Feldes auf Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Zerfall von Lackstrahlen. **Oesterle K. M.**), Schweiz. Arch. angew. Wiss. and Techn., 1957, **23**, № 12, 404—413 (нем.)

Произведены наблюдения за истечением жидкостей (изопропанола, метилизобутилкетона, р-ра лака в смеси органич. жидкостей) из металлич. сопла с диам. 1—2 *мм* при наличии электрич. поля. При скорости истечения 0,45—1,9 *м/сек* постоянное поле (разность потенциалов V между соплом и землей 70 *кв*) не вызывало изменения скорости. При увеличении V уменьшалось поверхностное натяжение жидкости σ; при V = const σ убывает с ростом диэлектрич. проницаемости жидкости. Длина нераспавшейся части струи и угол распыла зависят (при прочих равных условиях) от хим. состава р-рителя и лака. В. Дунский

56968 К. **Органические коллоиды.** **Йиргенсонс.** (Organic colloids. **Jirgensons Bruno**. Amsterdam, Elsevier; London, Cleaver-Hume Press., 1958, xiv, 655 pp., ill., 85 sh.) (англ.)

56969 К. **За гранью видимого. О коллоидах, их свойствах, получении и использовании.** **Суслов Б. Н.** Перев. с русск. (Зад границата на видимото. За колоидите, техните свойства, получаване и използуване. **Суслов Б. Н.** Прев. от рус. София, Държ. воен. изд., 1957, 136 с., ил., 2 лв.) (болг.)

56970 Д. **Органозоли сплавов.** **Козачек Н. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. неорган. химии АН УССР, Киев, 1958

См. также: раздел ***Химия высокомолекулярных веществ в рефераты:*** аэрозоли 57676. Суспензии 58484. Эмульсии 58703, 58803, 58894

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

56971. О разделении редкоземельных элементов. IV. Дальнейшие исследования разделения редкоземельных элементов путем комплексного элюирования из катионообменника β-оксиэтилиминодиуксусной кислотой. V. Дальнейшие исследования разделения редкоземельных элементов путем комплексного элюирования из катионообменника (элюирование 4%-ным раствором β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты при 70°). Вольф, Массонне (Beiträge zur Trennung der Seltenen Erden. IV. Weitere Untersuchungen über die Trennung Seltener Erden durch Komplexelution vom Kationenaustauscher mittels β-Oxyäthyliminodiessigsäure. V. Weitere Untersuchungen über die Trennung Seltener Erden durch Komplexelution vom Kationenharzaustauscher. (Die Elution mittels 4proz. β-Oxyäthyliminodiessigsäurelösung bei 70° C). Wolf Leopold, Massonne Joachim), J. prakt. Chem., 1957, 5, № 1-2, 14—20; 21—33 (нем.)

IV. Разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) осуществляется в двух последовательных колонках, одна из которых наполнена РЗЭ-формой, вторая H-формой смолы KPS-200. Для элюирования (Э) цериевых РЗЭ и разделения смесей Pr + Nd + Sm + La с большим содержанием La использованы 2%-ные р-ры β-оксиэтилиминодиуксусной к-ты (I) с pH 7,0—8,55. Наилучшие результаты дает Э 2%-ным р-ром I в 2%-ном NH_4Cl с pH 8,0. В этих условиях, как правило, не наблюдается образования осадков во время Э. Самым последним извлекается La, который можно элюировать р-ром I более высокой конц-ии. При Э смесей РЗЭ с малым содержанием La 2%-ным р-ром I в колонке с H-катионитом всегда осаждается I. Присутствие загрязнений благоприятствует кристаллизации I. При Э смесей 1,5%-ным р-ром I свободная I в колонке с H-катионитом не выделяется, но отделение Pr от La идет плохо. Повышение эффективности разделения смесей с высоким содержанием Nd + Pr достигается заменой H-катионита на иттриевые РЗЭ, которые образуют с I более устойчивые комплексы, чем цериевые РЗЭ. В эту колонку вводят смесь Y с Gd, Dy, Ho, Er и Yb; Э производится 2%-ным р-ром I с pH 8. В этих условиях достигается разделение компонентов дидима и фракционирование иттриевых РЗЭ. С применением колонки диам. 2,2 *см* и длиной 130 *см* удается разделить ~ 20 *г* окислов РЗЭ в течение 4—5 дней. Повторением процесса можно получить отдельные РЗЭ в чистом виде.

V. Разделение РЗЭ выполняется на колонке, заполненной вофатитом KPS-200, в нижней части которой находится катионит в H- или Cu-форме, в верхней — в РЗЭ-форме. Э производится 4%-ным р-ром I при 70°. В этих условиях не происходит кристаллизации I при прохождении р-ра через слой H-катионита и достигается более четкое разделение компонентов смеси. Смесь Sm + Nd + Pr + La с содержанием тяжелых РЗЭ от 0,2 до 1%, разделяется путем Э р-ром I с pH 5 или 7. Эффективность разделения повышается с уменьшением отношения длин верхней части колонки к нижней от 1 : 1 до 1 : 1,5. Смесь всех РЗЭ элюируют р-ром I с pH 5, заполняя нижнюю часть колонки H-катионитом. При Э смеси РЗЭ холодным р-ром I с pH 5 нижнюю часть колонки заполняют Cu-катионитом. В этом случае во фракциях элюата последовательно обнаруживаются Cu, I и комплексы РЗЭ; кристаллизующуюся I приходится удалять действием NH_3. С повышением т-ры до 70° I не выпадает, что, однако, не влияет на вышеуказанную последовательность расположения полос Э, типичную только для I и не характерную для других комплексонов. Последовательность компонентов в элюате при Э р-ром I авторы объясняют образованием катионных комплексов $(MY)^+$ и анионных комплексов $(MY_2)^-$, где Y — двухзарядный анион I, M — катионы РЗЭ. Белый трудно фильтрующийся осадок $(LaY)Cl \cdot 4H_2O$ получен по р-ции $LaCl_3 + H_2Y + 2NH_3 = (LaY)Cl + 2NH_4Cl$. Аналогичным способом, но с использованием $La(NO_3)_3$ получен $(LaY)NO_3 \cdot 3H_2O$. Э р-ром I обеспечивает достаточно хорошее отделение РЗЭ от La до Sm. РЗЭ от Sm до Tb почти не разделяются. Элементы от Dy до Lu с помощью I разделяются лучше. Часть III см. РЖХим, 1958, 13974. Н. Полянский

56972. Исследование экстракции рутения органическими растворителями из азотнокислых растворов. Сообщение I. Никольский В. Д., Шмидт В. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2746—2751

Азотнокислые р-ры RuO_4 (I) готовились растворением в HNO_3 (II) I, выделяющийся при окислении содержащих Ru^{106} сернокислых р-ров перманганатом калия. Аналогичным способом получался нитрат Ru(4+), но в приемники с II вводилось 50% H_2O_2. При получении нитрозонитратов (НН) во время отгонки I через систему поглотителей вместе с воздухом пропускали окислы азота. Нитрат Ru (4+) из 0,1—6 н. р-ров II эфиром (III) и трибутилфосфатом (IV) практически не экстрагируется, что авторы связывают с высокой степенью гидролиза и диссоциации этого соединения. I в течение первых секунд перемешивания фаз экстрагируется IV и керосином, но быстро восстанавливается в органич. слое до неэкстрагирующегося в-ва, которое переходит обратно в водн. фазу. III восстанавливает I еще быстрее, и поэтому активность вообще не переходит в органич. слой. Р-ры НН содержат экстрагируемые и неэкстрагируемые соединения, способные к взаимопревращению; последние авторы считают продуктами гидролиза первых. По предположению авторов, р-ры НН содержат $RuNO(NO_3)_2$, продукты его гидролиза (в том числе и $RuNO(NO_3)_2OH$) и диссоциации. С увеличением конц-ии II в водн. фазе, из которой производится эфирная экстракция, коэф. распределения *K* Ru^{106} между водн. и органич. слоем возрастает, что объясняется увеличением доли негидролизованной формы. *K* $RuNO(NO_3)_2$ между 6 н. р-ром II и III составляет 11,5. Добавки $Ca(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2$ повышают *K* Ru^{106}, а NH_4NO_3 оказывает противоположное действие. При экстракции с помощью 30%-ного р-ра IV в керосине *K* Ru^{106} понижается с увеличением кислотности водн. фазы и с введением добавок $NO_2(NO_3)_2$. Аналогично ведет себя радиорутений в азотнокислых р-рах облученного U. Образование НН авторы считают неизбежным при растворении металлич. U в II в связи с выделением окислов азота в этом процессе. Н. Полянский

56973. Взаимное превращение низко- и высокотемпературной форм триполифосфата натрия. Мори (The transition between the low- and the high-temperature from of sodium tripolyphosphate. Morey George W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 775 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1956, 74377) было установлено, что $Na_5P_3O_{10}$ имеет высокотемпературную (I) и низкотемпературную (II) модификации, но не были найдены условия их взаимного перехода. Для ускорения превращения I ⇄ II к $Na_5P_3O_{10}$ добавляли 0,1% $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, так что в полученной смеси содержалось 0,023% H_2O. 1,5 *г* образца I или II длительное время

выдерживали в запаянной трубке при нагревании. При т-рах 409° и ниже I в течение 30—60 дней превращается во II; при 425° I не изменяется. II при 425° превращается в I, а при т-рах 409° и ниже не изменяется. Модификация I и II энантиотропны, т-ра перехода 417 ± 8°. В. Росоловский

56974. **Метод получения CuBr. Галинос, Контойяннакос** (Eine Darstellungsmethode für CuBr. Galinos A. G., Kontoyiannakos I. K.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 2, 51 (нем.)

При пропускании сухого HBr через абс. эфир, находящийся в контакте с Cu, образуется H_2 и желтое масло $HCuBr \cdot 2$ эфир соединение разлагается водой с выделением белого кристаллич. CuBr, который отфильтровывают и промывают водой. И. Рысс

56975. **Получение фторида бериллия из окиси бериллия. Хайд, О'Коннор, Уэйт** (Preparation of beryllium fluoride from beryllia. Hyde K. R., O'Connor D. J., Wait E.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 14—18 (англ.)

При нагревании Be в токе F_2 или BeO в токе F_2 или ClF_3 происходит только частичное образование BeF_2 (I). При нагревании образцов BeO с уд. поверхностью 273 и 8,7 $м^2/г$ в токе HF при 225° в течение 3 час. образуются продукты, содержащие 98,4 и соответственно 85% I; уменьшение длительности нагревания до 1 часа незначительно снижает содержание I. Образец I с высоким содержанием F получен также обработкой BeO 40%-ной HF и выпариванием избытка HF. Дебаеграммы продуктов не дают указаний на образование твердых р-ров I и BeO. И. Рысс

56976. **Новые методы получения SiS_2. Шмейссер, Мюллер, Бургемейстер** (Neue wege zur Darstellung von SiS_2. Schmeisser M., Müller Hans, Burgemeister W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 781 (нем.)

Чистый SiS_2 получается различными методами: 1) р-цией Si с H_2S при 1500°; 2) пропусканием пара S или H_2 над Mg_2Si или $CaSi_2$ при 1100—1200°; 3) бурной р-цией силицидов (напр., MgSi) с хлоридами серы (напр., S_2Cl_2) — эта р-ция может быть использована как инициирующая для р-ции Si с S; 4) термич. разложением тиоэфиров кремневой к-ты при 250—300°. $Si(SC_2H_5)_4$ (I) растворяет при ~ 150° значительные кол-ва S; между 150—200° образуются R—Si—(S)$_n$—R, разлагающиеся при 200° на SiS_2 и R—(S)$_n$—R. Из 136 *г* I и 96 *г* S нагреванием при 200° в течение 10 мин. получен колич. выход SiS_2 и этилсульфонов $C_2H_5—S_2—C_2H_5$ и $C_2H_5—S_3—C_2H_5$, растворимых в C_6H_6. И. Рысс

56977. **Простой метод получения абсолютного гидразина. Фехер, Кремер** (Eine einfache Methode zur Darstellung von absolutem Hydrazin. Feher F., Cremer J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 293, № 5-6, 243—244 (нем.)

Упрощен описанный ранее (РЖХим, 1957, 40851) метод получения безводн. N_2H_4 из $N_2H_4 \cdot 2HCl$, основанный на переводе последнего в $N_2H_4 \cdot HCl$ нагреванием в вакууме при 190° и последующем взаимодействием $N_2H_4 \cdot HCl$ с NH_3 при 150—190°. Выход N_2H_4 30%. И. Слоним

56978. **О простом методе получения безводного гидразина. Бок** (Über eine einfache Methode zur Darstellung wasserfreien Hydrazins. Bock H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 293, № 5—6, 264—273 (нем.)

Предложен метод получения безводн. N_2H_4 из $N_2H_4 \cdot H_2O$ в укрупненном лабор. масштабе, основанный на выделении богатой N_2H_4 фазы из смеси N_2H_4-H_2O-NaOH и последующей перегонке. Смесь 100 *г* 78,5%-ного технич. $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают с 140 *г* NaOH до 100° и отделяют верхний слой. Для перегонки нужна колонна с 12—15 теоретич. тарелками; при 108,5—109° отгоняется ~ 99,5%-ный N_2H_4, содержащий лишь примесь NH_3. Выход для одной перегонки 56,7%, а при использовании следующих фракций суммарный выход N_2H_4 91%. И. Слоним

56979. **О восстанавливаемости нитрат-иона. Сабо, Барта** (A nitrát ion redukálhatóságáról. Szabó Zoltán, Bartha Lajos), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 3, 305—312 (венг.)

Изучено восстановление иона NO_3^- действием $Fe(OH)_2$ при различных условиях, в частности в присутствии ионов Ag^+ или Cu^+ в качестве катализаторов. Непосредственное восстановление до NH_3 идет успешно только при осаждении последнего в колл. форме при pH 6—8 (NaOH) или осаждением в гетерог. среде (MgO). Обсуждены на основе эксперим. данных факторы, необходимые для полного восстановления. С. Розенфельд

56980. **К химии трехокиси серы. IX. О реакциях азидов щелочных металлов с трехокисью серы и о получении дисульфурилазида $S_2O_5(N_3)_2$. Леман Хольцнагель** (Zur Chemie des Schwefeltrioxyds. IX. Über die Reaktion von Alkaliazid mit Schwefeltrioxyd und die Darstellung von Disulfurylazid, $S_2O_5(N_3)_2$. Lehmann Hans-Albert, Holznagel Wilhelm), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **293**, № 5-6, 314—321 (нем.)

При действии SO_3 на KN_3 образуются азидополисульфаты калия (I) состава $KN_3 \cdot xSO_3 (x \geqslant 4)$ в виде прозрачных плоских призматич. кристаллов. Во избежание взрыва следует применять сухой крупнокристаллич. KN_3 и вначале вести р-цию с небольшими кол-вами паров SO_3; после того как образуется гранулированный продукт, конденсируют на нем жидкий SO_3. I устойчив лишь в атмосфере SO_3; в вакууме теряет SO_3, превращаясь в азидодисульфат калия $KN_3 \cdot 2SO_3$. NaN_3 реагирует с SO_3 так же, как и KN_3, но медленнее. При нагревании I с избытком SO_3 происходит дисмутация и образуются полисульфат и дисульфурилазид $S_2O_5(N_3)_2$ (II). Для получения II нагревают I с избытком SO_3 при 40° 2 часа, отделяют осадок и из фильтрата отгоняют SO_3. II детонирует при нагревании, т. пл. кристаллов II 17°. При действии разб. р-ра щелочи II гидролизуется. Полный гидролиз по ур-нию $S_2O_5(N_3)_2 + 6OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2N_3^- + 3H_2O$ идет лишь на 15%; гидролиз остального II доходит до образования азидосульфата: $S_2O_5(N_3)_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_3N_3^- + H_2O$. Из продуктов гидролиза I выделен KSO_3N_3 в виде блестящих двулучепреломляющих кристаллич. листков с $d = 2{,}265$. Для II авторы предлагают симметричную структуру $N_3S(O)(O)OS(O)(O)N_3$. Приведены данные порошкограмм KSO_3N_3 и $KN_3 \cdot 2SO_3$. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 15025. И. Слоним

56981. **Оксиселенид урана UOSe. Парвиз Ходадад** (Sur l'oxysélénïure d'uranium. OSeU. Parviz Khodadad), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2286—2288 (франц.)

Описан ряд способов получения UOSe (I): нагреванием окислов U в графитовой лодочке в токе H_2Se (II) при 1050—1080°, нагреванием оксалата U в токе II при 1050—1080°, нагреванием USe_3 или USe_2 при 600° в токе влажного II. Магнитная восприимчивость I равна $2560 \cdot 10^{-6}$ при 18°; I — черный порошок, кристаллизующийся в тетрагон. сингонии, *a* 3,908, *c* 6,996 A, $Z = 2$, ρ (рент.) 10,38, ρ 10,40. I реагирует с H_2O лишь при т-ре > 350°, образуя II и UO_2 не реагирует даже при кипячении с CH_3COOH или конц. HCl, не реагирует с р-рами KOH или NaOH; при сплавлении I с щелочами образуется полиселенид и UO_2. При выпаривании I с HNO_3 образуется селенит уранила. При прокаливании смеси I с Al в вакууме

при 1100° образуется сплав Al с U, а также U_2Se_3 (III) (ромбич. решетка типа Sb_2S_3; *a* 11,2, *b* 10,9, *c* 4,04 Å); III изоморфен U_2S_3. И. Рысс

56982. **Хлорродан. Часть I. Химические доказательства существования мономерного соединения в растворах в органических растворителях. Ангус, Бейкон. Часть II. Некоторые физические свойства растворов хлорродана. Бейкон, Эруин** (Thiocyanogen chloride. Part I. Chemical evidence for the existence of the monomeric compound in solutions in organic solvents. Angus A. B., Bacon R. G. R. Part II. Some physical properties of its solutions. Bacon R. G. R., Irwin R. S.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 774—778, 778—784 (англ.)

I. 0,1—2 н. р-ры $(SCN)_2$ (I) в $CHCl_3$, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ или CH_2ClCH_2Cl получаются с 95—100%-ным выходом действием Br_2 на избыток $Pb(SCN)_2$ при 0°. При попытках получения 1 н. р-ров I в CCl_4 (II) или петр. эфире наблюдены низкие выходы; полученные р-ры крайне нестойки. Р-ры I в углеводородах или галоидированных углеводородах могут быть получены действием Cl_2 или Br_2 на значительный избыток мелкоизмельченных MCNS (M — NH_4, K или Na). Действием эквимолярного кол-ва сухого Cl_2 на р-ры I получаются золотисто-желтые р-ры мономерного ClSCN (III), постепенно выделяющие аморфный желтый осадок. Растворенный III экзотермически присоединяется к олефинам; из C_2H_4 и циклогексена образуются с высокими выходами 1-тиоциан-2-хлоралканы. С ароматич. соединениями в р-ре в II легко протекают р-ции $RH + III \rightarrow RSCN + HCl$, где RH — фенол или NN-диметиланилин; анизол реагирует очень медленно. Свойства III соответствуют полярной структуре $Cl^{\delta-} \cdot SC^{\delta+}N$; по реакционной способности III близок к JCl (IV) и стоит между Cl_2 и I.

II. Криоскопически показано, что в свежеприготовленных р-рах III, в основном, мономерен. Р-р III непосредственно осаждается р-ром $AgClO_4$ в органич. р-рителях. Р-ция III с р-рами OO-ди-*н*-бутилтиофосфата в II протекает по ур-нию $2(BuO)_2PO \cdot SNa$ (V) + + 2 III → 2NaCl + I + $[(BuO)_2(PO \cdot S)_2]$ (VI); доказано и протекание р-ций: 2 V + I → 2NaSCN + VI и 2 V + 2 IV → 2NaCl + J_2 + VI. Мол. электропроводность I, III и IV (в $ом^{-1}см^2$) при 25° равна соответственно: в уксусном ангидриде в 0,08 *M* р-ре 0,014; 0,009 и 0,12; в 0,008 *M* р-ре 0,021, 0,031, 0,35; в CH_3NO_2 в 0,08 *M* р-ре 0,037; 0,005 и 1,5, в 0,008 *M* р-ре 0,07; — и 2,5. В спектре поглощения р-ра III в II наблюден максимум при 372 *мμ* (ε ~ 15) и минимум при 338 *мμ* (ε ~ 10); спектр в *н*-гексане идентичен, а в $(CH_3CO)_2O$ — близок к найденному в II. Спектры существенно отличны от спектров I или Cl_2 в тех же р-рителях. Однако спектр смеси III и Br_2 в II близок к аддитивному. Хим. свойства III указывают на строение $Cl^{\delta-} — S^{\delta+} — C{\equiv}N$, но предварительные данные об ИК-спектрах III указывают на то, что эта трактовка не является единственно возможной. И. Рысс

56983. **Суббромиды бора. Пфлугмахер, Динер** (Über Borsubbromide. Pflugmacher Annelore, Diener W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 777 (нем.)

В тихом электрич. разряде при 15—25° и 5—15 *мм* рт. ст. BBr_3 (I) разлагается до высокомолекулярного красного или красно-коричневого $(BBr)_x$ (II), не растворимого в C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ и диоксане; при аммонолизе II образуется бесцветный $(B_2NH)_x$. В тлеющем разряде между Ni- или Hg-электродами в атмосфере Ar из I образуется коричнево-черный BBr_x с x = = 0,2—0,4, а также малые кол-ва II и B_2Br_4, т. кип. 0,5—1,5°. И. Рысс

56984. **О хроматографическом разделении конденсированных фосфатов на анионообменных смолах. Мацухаси** (Über die Chromatographische trennung von Kondensierten Phosphaten an Anionenaustauscherharzen. Matsuhashi Michio), J. Biochem., 1957, 44, № 1, 65—67 (нем.)

Продажную соль Грэма освобождали от три- и тетраметафосфатов осаждением солями Ba, от катионов — пропусканием через амберлит IR-120, а затем нейтрализовали р-ром NH_3. Р-р, содержащий ~ 1 *мг* каждого компонента, наносили на дауэкс 1-4X в Cl^--форме, колонку элюировали р-рами KCl, увеличивающейся от 0,2 до 0,5 *M* конц-ии, забуференными 0,005 *M* $Na_2B_4O_7 + H_3BO_3$, pH 8,0, и 0,01 *M* NH_4OH + + NH_4Cl, pH 9,3. Собранные по 9,0 *мл* фракции обрабатывали 2 н. H_2SO_4 10 мин. при 100°. Полифосфаты, включая и высшие (додекамеры), полностью разделялись. М. Щербачева

56985. **Двойные окислы четырехвалентного молибдена. Вилладсен** (Ternary oxides of tetravalent molybdenum. Villadsen Jørgen), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 757 (англ.)

Автор опровергает утверждение Мак-Карролла и др. (РЖХим, 1957, 15027; 1958, 27688), что двойные окислы Mo(4+) были неизвестны до 1954 г., и указывает, что эти окислы были описаны ранее (Muthmann W., Ann. Chem. Liebigs, 1887, 238, 108). В. Штерн

56986. **Тетрахлоробораты щелочных металлов. Мьюттертис** (Alkali metal tetrachloroborates. Muetterties Earl L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6563—6564 (англ.)

$MBCl_4$, где M—Cs (I), Rb (II) или K (III), получены в не вполне чистом виде нагреванием MCl с избытком BCl_3 (IV) в автоклаве при 500°; при 400° р-ция протекает частично. Способность MCl к р-ции падает в ряду Cs > Rb > K; NaCl не реагирует с IV. При р-ции KBF_4 (V) с 250%-ным избытком IV при 400° и ~100 *атм* V на 30% превращается в III и BF_3. Давление диссоциации I, II и III достигает 3 *атм* соответственно при 370, 275 и 225° и соответствует теплотам диссоциации ~15—8 *ккал*. При 150° III частично реагирует с $N(CH_3)_3$, образуя $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$. I — III экзотермически реагируют с водой; гидролиз их не мгновенен, но при попытке перекристаллизации их из воды получается смесь MCl, H_3BO_3 и, возможно, бората. I кристаллизуется в ромбоэдрич. сингонии, *a* 10,0 ± 0,5 Å, α 24° ± 30′. И. Рысс

56987. **Изучение комплексообразования между ионом серебра и тиосульфатом методом растворимости. Расчет состава комплексов в системе $AgBr—Na_2S_2O_3—H_2O$. Дей** (Study of the complex formation between silver ion and thiosulphate by the solubility method: calculation of the composition of complexes in the system: $AgBr—Na_2S_2O_3—H_2O$. Dey Arun K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6 № 1, 71—73 (англ.)

Для установления состава растворимых тиосульфатных комплексов Ag, образующихся в процессе фиксирования фотографич. негативов, применен метод растворимости, предложенный автором (Докл. АН СССР, 1947, 58, 1047). Промытый осадок AgBr обрабатывали 0,01—0,08 *M* р-ром $Na_2S_2O_3$ при постоянной т-ре. При 30° комплекс в р-ре имеет состав $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, при 75° $[Ag(S_2O_3)]^-$, при 50° в р-ре присутствуют оба комплекса. В. Россоловский

56988. **Гексафтороплюмбеаты щелочноземельных металлов. Хоппе, Блинне** (Erdalkalihexafluoroplumbate (IV), Hoppe Rudolf, Blinne Klaus), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 293, № 5—6, 251—263 (нем.)

$MPbF_8$, где M — Ba (I), Sr (II) или Ca (III), получены действием F_2 на $MPbO_3$ (I при 400—500°, II при

400°) или на смесь $Sr(NO_3)_2$, PbO и SiO_2 (1 : 1 : 6) при 500°, или на смесь $CaCO_3$ и PbO при 420°. I—III бесцветны, чувствительны к влаге воздуха, окисляют разб. HCl до Cl_2. I кристаллизуется в типе $BaGeF_6$ (ф. гр. $R\bar{3}m-D_{3d}^5$), *a* 7,45, *c* 7,52A, ρ (рент.) 6,39; ρ 5,7. I содержит октаэдры PbF_6^- с расстоянием Pb—F 2,04A. II кристаллизуется в тетрагон. сингонии, *a* 5,21, *c* 4,48A, Z = 1, ρ (рент.) 5,59, ρ 5,52; вероятно, II обладает новым структурным типом, в котором октаэдры PbF_6^{2-} объединены в линейную цепь общими атомами F; расстояния Pb—F 2,24 Sr—F 2,60 и 2,66A, ф. гр. $P4_2/mmc-D_{4h}^9$. III кристаллизуется в куб. сингонии *a* 8,48, *Z* = 4, ρ (рент.) 3,93, ρ 4,01; вероятная ф. гр. $Pm3m-O_h^5$, сверхструктура типа ReO_3 с закономерным распределением ионов Ca^{2+} и Pb^{4+}. $BaPbO_3$ кристаллизуется в типе перовскита, *a* 4,27, ρ (рент.) 8,14, ρ 7,62. И. Рысс

56989. **О соединении $[PCl_4][PCl_5Br]$. Кольдиц, Фельц** (Über die Verbindung (PCl_4) (PCl_5Br). Kolditz Lothar, Feltz Adalbert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **293**, № 5—6, 286—293 (нем.)

При введении по каплям Br_2 в р-р PCl_3 в $AsCl_3$ (I) протекает экзотермич. р-ция образования $[PCl_4]PCl_5Br]$ (II); осадок II отфильтровывают от охлажденного во льду р-ра, промывают I и C_6H_6 и сушат в вакууме. II является чрезвычайно гигроскопичным светло-желтым порошком, бурно реагирующим с водой, обладает ионной электронроводностью в CH_3CN, из I кристаллизуется в виде кристаллосольвата, полностью отдающего I в вакууме. II плохо растворим в CCl_4 и разлагается в р-ре на PCl_5 и PBr_5 (или $PBr_3 + Br_2$). При действии избытка AsF_3 протекает р-ция $3II + 10AsF_3 \rightarrow 6PF_5 + 9I + AsBr_3$. При нагревании II в открытой трубке при 120° начинает испаряться красная жидкость; остатком является PCl_5 (т. субл. 164°). Т. разл. II в запаянной трубке равна 142°. Обсуждены строение II и возможные конфигурации ионов. Приведены данные дебаеграммы II. И. Рысс

56990. **Изучение обмена между гексатанталатом натрия и некоторыми ниобатами. Нишанов Д., Лапицкий А. В.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 51—53

Исследован обмен между гексатанталатом Na и водн. метаниобатом K, гексаниобатом Na или гексаниобатом K. Увеличение активности р-ра соответственно кажущейся величине обмена авторы объясняют, исходя из предположения о хим. взаимодействии между ниобатами и танталатом в р-ре с образованием комплексных ионов. В. Штерн

56991. **Получение комплексных цианидов $K_2[Mo(CN)_4(OH)_2]$, $K_4[Mo(CN)_4(OH)_4] \cdot 6H_2O$, $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$. Якуб** (Otrzymywanie spężonych cyjanków $K_2[Mo^{IV}(CN)_4(OH)_2]$, $K_4[Mo^{IV}(CN)_4(OH)_4] \cdot 6H_2O$, $K_4[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$. Jakób Zbigniew), Roczn. chem., 1957, **31**, 681—683 (польск.; рез. англ.)

Приведена методика получения $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ (I). Исходным в-вом является молибдат аммония, восстанавливаемый гидразином до степени окисления Mo, равной 5. Затем осуществляется р-ция диспропорционирования при помощи KCN. Первым продуктом р-ции является $K_2[Mo(CN)_4(OH)_2]$. При помощи KOH его переводят в $K_4[Mo(CN)_4(OH)_4] \cdot 6H_2O$, а последний действием KCN и газообразного CO_2 — в I. Выход I ~ 90%. J. Majchrowa

56992. **Новый комплексный цианид молибдена. Стил** (A new complex cyanide of molybdenum. Steele H. C.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 4, 404—408 (англ.)

Найдено, что описанные ранее (Bucknall W. P., Wardlaw W., J. Chem. Soc., 1927, 2981) методы синтеза $K_4Mo(OH)_4(CN)_4 \cdot 4H_2O$ и $K_3Mo(OH)_3(CN)_4 \cdot 3H_2O$ приводят к получению не указанных выше в-в, а коричневого диамагнитного $K_4MoO_2(CN)_4$ (I). Белый диамагнитный $K[Mn(CN)_5]$ (II) получен тремя методами: 1) растворением MoO_3 в водн. р-ре равного кол-ва KCN, концентрированием отфильтрованного р-ра при кипячении и медленной кристаллизацией его в течение трех недель; продукт очищен перекристаллизацией из горячей воды; 2) окислением I при 600° по р-ции $2I + 0{,}5O_2 \rightarrow II + 3KCN + K_2O + K_2MoO_4$; II отделяется от примесей выщелачиванием их холодной водой; 3) окислением $K_4Mo(CN)_7 \cdot 2H_2O$ (III) на воздухе в течение 2 час.: $3\,III + 0{,}75O_2 \rightarrow II + 2K_4Mo(CN)_8 + 3KOH + 4{,}5H_2O$; дальнейшая обработка, как во 2-м случае. Комплекс II малорастворим в воде, мол. электропроводность 0,002 *M* р-ра I при 25° равна 157 *ом*$^{-1}$; II не растворим в органич. р-рителях, растворим в р-ре KCN .Предположено, что II имеет форму тетрагон. пирамиды (связывающие орбиты $4d^45s$), а I — форму додекаэдра ($4d^45s5p^3$). И. Рысс

56993. **Новые соединения трехвалентного молибдена с бидентатными лигандами. Стил** (New compounds of molybdenum (III) with bidentate ligands. Steele M. C.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 4, 489—490 (англ.)

Октаэдрические комплексы $Mo(Phen)_3X_3$ и $Mo(Dipy)_3X_3$, где Phen — *о*-фенантролин, Dipy — 2,2′-дипиридил, а X—Cl, Br или J, получены введением спирт. р-ра лиганда в подкисленный р-р $(NH_4)_3MoX_6$ в водн. спирте и концентрированием р-ра в вакууме при 60°; осадки промывались водой и спиртом и высушивались. Все комплексы весьма устойчивы и не растворимы в воде; хлориды и йодиды малорастворимы в ацетоне и спирте, бромиды растворимы в нитробензоле. Эффективные магнитные моменты комплексов, равные ~3,8 μ, соответствуют трем неспаренным электронам (гибридизация $4d^25s5p^3$). Попытки получения перхлоратов из бромидов не привели к успеху. И. Рысс

56994. **Комплексные хлориды трехвалентного молибдена. Эрвинг, Стил** (The complex chlorides of molybdenum (III). Irving R. J., Steele M. C.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 4, 490—493 (англ.)

Электролитическим восстановлением р-ров MoO_3 и MCl (M — однозарядный катион) в HCl до Mo(3+) и насыщением полученного р-ра HCl-газом выделены красные кристаллы $Li_3MoCl_6 \cdot 9H_2O$ (I), $(NH_4)_3MoCl_6$ (II), K_3MoCl_6 (III) и $(NH_4)_3MoCl_6 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$ (IV); испарением в вакууме р-ра $MoCl_3$ и NH_4Cl и последующим охлаждением получен $(NH_4)_2MoCl_5 \cdot H_2O$ (V), осаждением водн. р-ра нечистого III введением спирта получен коричневый $K_3MoCl_6 \cdot 4KCl \cdot 6H_2O$ (VI). Эффективные магнитные моменты I—VI равны соответственно 3,83, 3,70, 3,82, 3,78, 3,70 и 3,2 μ_B. УФ-спектры поглощения II и IV идентичны; наблюдены пики при 215, 260 и 295 A. Идентичны также спектры поглощения III и VI. Комплекс I более гигроскопичен, чем другие комплексы и не может быть обезвожен. И. Рысс

56995. **Изучение химии галогенов и полигалогенидов. X. Реакции монохлорида йода с пиридином и 2,2′-дипиридилом. Попов, Пфлаум. XI. Молекулярные соединения пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с йодом и галогенидами йода. Попов, Ригг** (Studies on the chemistry of halogens and of polyhalides. X. The reactions of iodine monochloride with pyridine and with 2,2′-bipyridine. Popov Alexander I., Pflaum Renald T. XI. Molecular complexes of pyridine, 2-picoline and 2,6-lutidine with iodine and iodine halides. Popov Alexander I., Rugg Ralph H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79** № 3, 570—572; № 17, 4622—4625 (англ.)

X. Р-цией эквимолярных кол-в 0,1 *M* р-ров 2,2′-дипиридила (Dipy) и JCl (I) в CCl_4 получено мол. соединение состава Dipy · 2JCl (II), выход 98%, желтый по-

рошок, т. разл. ~95°; II получен также р-цией твердых Dipy I в вакууме (несколько суток). При перекристаллизации II из $CHCl_3$, содержащего HCl, выделен комплекс Dipy · $HJCl_2$ (III), желтые кристаллы, т. пл. 139°. При р-ции пиридина (Py) и I аналогично II получен PyJCl (IV), желтый микрокристаллич. порошок, который при перекристаллизации из $CHCl_3$ + HCl превращен в Py · $HJCl_2$ (V). $Py_2 \cdot JClO_4$ (VI) синтезирован р-цией $Py_2 \cdot AgClO_4$ с р-ром J_2 в $CHCl_3$. Перхлорат пиридиния (VII) получен р-цией 70%-ной $HClO_4$ с р-ром Py в CH_3COOH, т. пл. 287°. Исследованы УФ-спектры поглощения Dipy, II—VII и хлоргидратов Dipy и Py в ацетонитриле; приведены кривые. Обсуждение спектров привело авторов к выводу, что II и IV диссоциируют в р-ре по следующим суммарным ур-ниям: $Dipy \cdot 2JCl \rightleftharpoons DipyJ^+ + JCl_2^-$ и $2Py \cdot JCl \rightleftharpoons Py_2J^+ + JCl_2^-$.

А. Сергеев

XI. Pic · JCl (VIII), т. пл. 77,5°, Pic · JBr (IX), т. пл. 67—68°, Lut · JCl (X), т. пл. 112—113°, Lut · JBr (XI), т. пл. 106—108°, где Pic — 2-пиколин, а Lut — 2,6-лутидин, получены с выходами ~70% прибавлением по каплям теоретич. кол-ва р-ра галогенида в CCl_4 к р-ру основания в CCl_4 (1 : 5 по объему). Комплексы являются желтыми или оранжевыми микрокристаллич. порошками, устойчивыми к действию атмосферной влаги. Спектрофотометрически определены следующие значения констант диссоциации комплексов в р-ре в CCl_4 при 25°: VIII $1{,}12 \cdot 10^{-6}$, IX $4{,}25 \cdot 10^{-5}$, X $1{,}12 \cdot 10^{-5}$, XI $2{,}67 \cdot 10^{-4}$, Py · JCl $2{,}07 \cdot 10^{-6}$, Py · JBr $7{,}73 \cdot 10^{-5}$, Py · J_2 $9{,}88 \cdot 10^{-3}$, Pic · J_2 $6{,}68 \cdot 10^{-3}$, Lut · J_2 $1{,}97 \cdot 10^{-2}$ (Py — пиридин). Устойчивость комплексов уменьшается с уменьшением кислотных свойств галогенидов ($JCl > JBr > J_2$) и в ряду Pic > Py > Lut; отклонение последнего ряда от порядка уменьшения основных свойств аминов объяснено стерич. препятствиями. VIII—XI хорошо растворимы в ацетонитриле; УФ-спектры комплексов JCl и JBr содержат максимумы, характерные для ионов JCl_2^- и JBr_2^-, в связи с электролитич. диссоциацией 2 В. $JX = B_2J^+ + JX_2^-$, где В — основание, а X — галоген; в CCl_4 комплексы диссоциируют на В и JX. Часть IX см. РЖХим, 1958, 35524.

И. Рысс

56996. Алкинильные соединения переходных металлов. XI. Гидроацетилиды и цианиды двухвалентного марганца. Наст, Грисхаммер (Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen. XI. Hydrogenacetylide und Cyanide von Mangan II. Nast R., Griesshammer H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 293, № 5-6, 322—326 (нем.)

Р-цией двойного обмена теоретич. кол-в $Mn(SCN)_2$ (I) и KC_2H (II) в жидком NH_3 при исключении действия воздуха и влаги получен осадок розового $Mn(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ (III), растворяющийся в избытке II вследствие образования $K_2[Mn(C_2H)_4]$. Комплекс III вполне устойчив к удару, мгновенно разлагается водой до $Mn(OH)_2$, C_2H_2 и NH_3, мгновенно окисляется и гидролизуется влажным воздухом. III быстро теряет NH_3 в высоком вакууме при комнатной т-ре; при 60—70° образуется коричнево-черный детонирующий продукт, вероятно, $Mn(C_2H)_2$. При р-ции I и KCN (IV) в жидком NH_3 образуется розовый осадок $Mn(CN)_2 \cdot 6NH_3$ V, не растворимый в избытке IV. Давление диссоциации V при комнатной т-ре составляет ~100 *мм* рт. ст. В высоком вакууме V превращается в желто-зеленый $Mn(CN)_2 \cdot 2NH_3$, вероятного строения $[Mn(NH_3)_4]$-$[Mn(CN)_4]$ (VI); магнитный момент VI (8,90—9,03 μ_B) соответствует dsp^2-гибридизации в анионе. V быстро разлагается водой и к-тами; VI превращается водой без доступа воздуха в темно-зеленый хлопьевидный $Mn(CN)_2$. Часть X см. РЖХим, 1958, 42842.

И. Рысс

56997. Исследование некоторых комплексов металлов. I. Гексамминкобальтигидроокиси. II. Получение новых комплексов. III. Изучение сравнительной устойчивости кобальтигексаминов. Бриганд (Recherches sur quelques complexes métalliques. I. Etude de quelques hydroxydes de Co^{III} hexammines. II. Préparation de nouveaux complexes. III. Étude de la stabilité relative des cobaltihexammines. Brigande Jeanne), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 211—218; 219—221; 221—224 (франц.)

I. Получены кривые (потенциометрич. и кондуктометрич.) титрования 1 н. HCl гидроокисей следующих кобальтиаминов: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (I), $[Co(NH_2OH)_6]^{3+}$ (II), $[CoEn_3]^{3+}$ (III), $[CoPn_3]^{3+}$ (IV) и $[Co\,Dien_2]^{3+}$ (V), где Pn — пропилендиамин, Dien — диэтилентриамин. Гидроокиси I и III — V получали добавлением Ag_2O к р-рам соответствующих хлоридов, а гидроокись II — добавлением 1%-ного р-ра хлорида II при 0° к известковой воде (pH < 7). $[Co(NH_2OH)_6](OH)_3$ труднорастворим в воде, на свету изменяется. Все изученные гидроокиси являются сильными основаниями, по основным свойствам очень мало различающимися между собой и от р-ра NaOH, приготовленного в тех же условиях. Три гидроксильные группы имеют одинаковую силу. Сила изученных гидроокисей не зависит от природы координированных центральным ионом оснований. Спектры поглощения гидроокисей несколько отличаются от спектров хлоридов тех же катионов (по интенсивности минимумов). Найдено, что хлориды кобальтиаминов не подчиняются закону Бера в УФ-области, что противоречит прежним данным (Linhard M., Z. Elektrochem., 1944, **50**, 235).

II. Изучено действие первичных аминов жирного ряда: метиламина (VI), этиламина (VII) и бутиламина (VIII) — на $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (IX). Только в присутствии большого избытка амина и его соли происходит замещение Cl и NH_3 в IX. Изолированы в кристаллич. состоянии гексамины смешанного состава: $[Co(NH_3)_4$-$(CH_3NH_2)_2]Cl_3$ (X) и $[Co(NH_3)_4H_2O(C_2H_5NH_2]_2(SO_4)_3$ (XI). Комплекс X получен нагреванием на водяной бане смеси IX, $[CH_3NH_3]Cl$ и 27,8%-ного VI в течение 10 час., с последующим осаждением спиртом. XI осажден спиртом из жидкости, полученной нагреванием смеси IX, $(C_2H_5NH_3)_2SO_4$ и 33%-ного VII. Не удалось внедрить в IX молекулы VIII и заместить более одной молекулы NH_3 и Cl на VI или VII.

III. Сравнительное исследование X, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (XII), $[CoEn_3]Cl_3$ (XIII), $[CoPn_3]Cl_3$ (XIV) и $[CoDien_2]Cl_3$ (XV) в водн. р-ре тремя независимыми методами (определение скорости гидролиза при нагревании с NaOH, полярографич. и спектрофотометрич. методы) позволяет расположить комплексы в следующий ряд по устойчивости: X < XII < XIII < XIV < XV. Комплексы тем устойчивее, чем легче получаются. Устойчивость комплексов возрастает с повышением координационной емкости амина. Подтверждено высказанное ранее мнение, что чем устойчивее комплекс, тем более смещен максимум поглощения в видимой области в коротковолновую область. Автор считает, что нельзя приписывать стабильность комплексов электроотрицательности присоединенных групп, как это делает Паулинг, так как в изученных комплексах атомы N координированных групп обладают отрицательностью одного и того же порядка. Устойчивость комплексов растет при образовании циклов. Образование XIII и XIV сопровождается появлением трех 5-членных циклов, а XV — двух двойных 5-членных циклов. Различием в способе связи лигандов можно объяснить различную устойчивость комплексов.

А. Аблов

56998. Обмен радиоактивного кобальта между гексаминами двухвалентного и трехвалентного кобальта в жидком аммиаке. Гросман, Гарнер (Exchage of radiocobalt between the hexammines of cobalt (II) and cobalt (III) in lequid ammonia. Gros-

sman Jack J., Garner Clifford S.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 268—270 (англ.)

Изучена скорость обмена Co^{60} между нитратами $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, растворенными в жидком NH_3, при 25 и 45°. Данные не вполне воспроизводимы вследствие каталитич. действия следов O_2. Вычисленные в предположении бимолекулярности р-ции константы скорости при 25 и 45° соответственно равны $6 \cdot 10^{-5}$ и $7 \cdot 10^{-4}$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Энергия активации равна 23 *ккал*, т. е. в 1,5—2 раза выше ожидаемой для р-ции электронного переноса. Скорость обмена в жидком NH_3 больше, чем в водн. р-рах; близость скоростей обмена Co^{60} и NH_3 позволяет предположить возможность обмена Co^{60} по диссоциативному механизму. И. Рысс

56999. **Фотохимическое разложение трис-(этилендиамин)-кобальтигалогенидов в твердом состоянии. Клейн, Моллер, Уорд** (The photochemical decomposition of the halides of tris-(ethylenediamine)-cobalt (III) in the solid state. Klein Donald, Moeller Carl W., Ward Roland), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 265—269 (англ.)

Исследовано фотохим. разложение кристаллич. $[CoEn_3]F_3 \cdot 6HF \cdot 2H_2O$ (I), $[CoEn_3]X_3$, где X—Cl (II), Br (III) или J (IV), $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (V), $[CoPn_3]Cl_3$ (VI), $[Co_2trien_3]Cl_3$ (VII) и *цис*-$[CotrienCl_2]Cl$ (VIII), где Pn—пропилендиамин, а trien — триэтилентетрамин. II устойчив к излучению с $\lambda \geqslant 3650$ A. Продукты фотолиза при действии излучения $\lambda = 2537$A исследованы спектрофотометрически, измерением ИК-спектров и магнитной восприимчивости, полярографич. и хим. анализами, а также методом хроматографии на бумаге. Светочувствительность соединений падает в порядке I > II > III > IV, а также в ряду V > I > VI. При фотолизе II отщепляется $2NH_3$ на 1 Co и образуется соединение *транс*-VIII с эквимолярным кол-вом комплекса $Co(2+)$; то же в-во образуется при фотолизе *цис*-VIII. Р-ции фотолиза растворенных в воде и кристаллич. II или *цис*-VII различны. И. Рысс

57000. **Тетраэдрические комплексы двухвалентного никеля и факторы, определяющие их образование. Часть I. *Бис*-трифенилфосфиновые соединения двухвалентного никеля. Венанци** (Tetrahedral nickel (II) complexes and the factors determining their formation. Part I. Bistriphenylphosphine nickel (II) compounds. Venanzi L. M.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 719—724 (англ.)

Синтезированы комплексы $(Ph_3P)_2NiX_2$, где Ph — фенил, а X — Cl (I), Br (II), J (III), NO_3 (IV) или SCN (V); I и III получены смешением р-ров $NiCl_2$ или $Ni(NO_3)_2$ и Ph_3P в лед. CH_3COOH; II, IV и V выделены охлаждением предварительно нагретых р-ров Ph_3P и соответствующих солей Ni в бутаноле. Окраска комплексов: I — синяя, II — темно-зеленая, III — коричневая, IV — зеленая, V — красная; т. разл.: I 247—250°, II 222—225°, III 218—220°, IV 224—227°, V 217—218°; дипольные моменты (в *D*): II 5,9, III 8,5, V < 3; эффективные магнитные моменты (в μ_B): I 3,07, II 2,97, III 2,92, IV 3,04, V диамагнитен. Все комплексы являются неэлектролитами в $C_6H_5NO_2$; они разлагаются низшими спиртами и р-рителями донорами. Свойства V доказывают, что он, в отличие от тетраэдрич. I — IV, является плоским квадратным *транс*-комплексом. Не удалось получить комплексов Ni с X—F, NO_2 и CN, а также комплексов Ph_3As, Ph_3Sb и R_3P, где R—*n*-толил, *n*-анизил или *n*-ClC_6H_4. Условия образования тетраэдрич. комплексов $Ni(2+)$ обсуждены с точки зрения теории кристаллич. поля. И. Рысс

57001. **Исследования по химии координационных соединений. II. Спектрофотометрическое исследование некоторых тетраковалентных комплексов двухвалентного никеля с гидразонами. Саккони, Паолетти, Маджо** (Studies in coördination chemistry. II. Spectrophotometric investigation of some hydrazidic tetracovalent nickel (II) complexes. Sacconi Luigi, Paoletti Piero, Maggio Francesco), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4067—4069 (англ.)

Изучены спектры поглощения в УФ-области гидразонных комплексов $Ni(2+)$, в которых возможно образование обратной донорной π-связи между металлом и лигандом. Исследованы комплексы двух типов: 1) с ацилгидразонами *o*-оксиальдегидов и кетонов, в которых 6-членные циклы, ароматич. и внутрикомплексный, являются конденсированными, 2) с ацилгидразонами бензоилацетона, в которых эти циклы соединены через связь C—C. Получение салицилиденбензоилгидразоноамминникеля, салицилиден-*n*-хлорбензоилгидразоноамминникеля, *o*-оксиацетофенонбензоилгидразоноамминникеля, бензоилацетобензоилгидразоноамминникеля и бензоилацетон-*n*-хлорбензоилгидразоноамминникеля было описано ранее (РЖХим, 1954, 42962; 1956, 35615, 35616). Взаимодействием спирт. р-ров $Ni(CH_3COO)_2$ и соответствующих лигандов при нагревании получены *o*-оксиацетофенон-*n*-хлорбензоилгидразоноамминникель, т. пл. > 270°, салицилиденбензоилгидразоноэтиламминникель, т. пл. 132° (разл.), салицилиденбензоилгидразонотриэтилфосфинникель, т. пл. 105—106° (разл.), *o*-оксиацетофенонбензоилгидразоноэтиламинникель, т. пл. 141—142° (разл.), *o*-оксиацетофенонбензоилгидразонотриэтилфосфинникель, т. пл. 98—99° (разл.), бензоилацетонбензоилгидразоноэтиламинникель, т. пл. 130—131° (разл.) и бензоилацетонбензоилгидразонотриэтилфосфинникель, т. пл. 101—102° (разл.). Приведены положения λ (макс.) и ε (макс.) у комплексов и соответствующих свободных гидразонов и кривые поглощения. У лигандов типа (1) наблюдается 2 полосы в областях 280—290 и 326 *мμ*, а у лигандов типа (2) — при ~250 и 336 *мμ*. В обоих случаях полосы 336 *мμ* являются смещенными полосами соответствующих кетонов и связаны с наличием внутримолекулярной водородной связи в енолах. В спектрах комплексов типа (1) обнаружены полосы при ~260, ~280, 360 и 400—410 *мμ*. Полоса при ~410 *мμ* с интенсивностью, соответствующей разрешенному переходу, отнесена к характеристич. поглощению внутрикомплексного цикла с атомом Ni. У комплексов типа (2) имеются полосы при 340 и 406—410 *мμ*, причем последняя более чем в 2 раза интенсивнее, чем у типа (1), так что сопряженное бензольное кольцо сильнее влияет на хромофорные свойства цикла с атомом Ni, чем конденсированное бензольное кольцо. Авторы объясняют это тем, что при конденсированных бензольном и внутрикомплексном циклах имеются взаимные помехи сопряжению в каждом из колец, а при сопряженной системе этих помех нет. В спектрах лигандов этого гиперхромного эффекта нет, так как атом H не может образовывать, в отличие от атома металла, двойные связи, и полного сопряжения по всему циклу нет. Это подтверждает предположение об обратной донарной связи Ni. Атом Cl в лигандах вызывает гипер- и батохромные сдвиги, а замена NH_3 на $NH_2C_2H_5$ и фосфин вызывает лишь небольшой гипсохромный сдвиг полосы при 400 *мμ*, что подтверждает правильность ее отнесения. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 28206. М. Дяткина

57002. **Доказательства существования комплекса родия с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Мак-Невин, Мак-Брайд, Хаккила** (Evidence for the existence of a rhodium complex with EDTA. MacNevin W., McBride H. D., Hakkila F. A.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 101 (англ.)

Спектрофотометрически доказано образование ком-

плекса Rh(3+) с этилендиаминтетрауксусной к-той (I) при нагревании свежеприготовленного р-ра $RhCl_3$ с I или при смешении р-ров $RhCl_6^{3-}$ и I. Образование комплекса происходит в хлоридных или сульфатных р-рах при pH 3,0; максимум поглощения комплекса лежит при 350 *mμ*. Наличие комплекса доказано опытами по электродиализу, а также отсутствием осаждения Rh_2O_3 при введении щелочи в р-р, содержащий I. И. Рысс

57003. Металлорганические соединения двухвалентного палладия. Калвин, Котс (Organometallic compounds of palladium (II). Calvin G., Coates G. E.), Chemistry and Industry, 1958, № 6, 160—161 (англ.)

Р-циями $(PEt_3)_2PdX_2$, где X—Cl или Br, а Et—C_2H_5, с литийорганич. соединениями или гриньяровскими реагентами синтезированы $(PEt_3)_2PdBrY$, где Y—CH_3 (т. пл. 73—74°), C_6H_5 (т. пл. 89°, разл.), и $(PEt_3)_2PdZ_2$, где Z—CH_3 (I), C_6H_5 (II, т. пл. 95°, разл.), CCC_6H_5 (т. пл. 164—166°, разл.), $C_6H_4N(CH_3)_2$ (III, т. пл. 99—100°, разл.). III малоустойчив, но $(PEt_3)_2Pd(C_6H_4N(CH_3)_3)J_2$, т. пл. 140°, устойчив на воздухе в течение недель. Р-р II в ксилоле быстро чернеет на воздухе при 95°, причем образуется дифенил; в отсутствие воздуха р-р не изменяется в течение 4 час. при 90—100°. Результаты измерений дипольного момента в C_6H_6 указывают на *транс*-конфигурацию I и II. При р-ции $(EtSCH_2CH_2SEt)PdCl_2$ с C_6H_5Li происходит полное восстановление до Pd и образование дифенила; однако р-циями с соответствующими хлоридами удалось получить устойчивые *цис*- и *транс*-формы $(PEt_3)_2PtPh_2$, т-ры плавления которых равны соответственно 154 и 180°. И. Рысс

57004. Определение состава и констант нестойкости оксалатных комплексных соединений Pu^{+3} методом ионного обмена. Гельман А. Д., Маторина Н. М., Москвин А. И., Атомная энергия, 1958, 4, № 1, 52—56

Методом ионного обмена на катионите КУ-2 при 20 ± 1° в атмосфере N_2 между 1 *M* NH_4Cl (I) оксалатным р-ром Pu^{3+} установлено, что в интервале pH 1,4—1,9 образуется преимущественно $[Pu(HC_2O_4)_4]^-$ (II)$^-$ (константа нестойкости $K_н$=7,1·10−10), а в интервале pH 1,7—3,0 — смесь II и $[Pu(C_2O_4)_2]^-$ (III) ($K_н$ = 1,14·10^{-11}). Значение $K_н$III удовлетворительно совпадает с найденным методом растворимости. При pH <1,4 оксалатные комплексные ионы Pu^{3+} практически полностью диссоциированы, а при pH > 3,0 почти весь Pu^{3+} связан в комплекс. Комплексные ионы с бо́льшим числом оксалатных групп в интервале pH 1,4—3,0 не обнаружены. Приведены таблицы коэф. распределения Pu^{3+} в I и $K_н$ оксалатных комплексов Pu^{3+}, а также кривые распределения Pu^{3+} между I в присутствии $H_2C_2O_4$ и КУ-2 в зависимости от pH для ионов $HC_2O_4^-$ и $C_2O_4^{2-}$. Потенциометрич. титрованием определены константы диссоциации $H_2C_2O_4$, равные 1,4·10^{-2} и 1,5·10^{-4}. А. Москвин

57005. Ионообменное поведение и константы диссоциации комплексов америция, кюрия и калифорния с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Фюже (Ion exchange behaviour and dissociation constants of americium, curium, and coliforrnium complexes with ethylenediaminetetra-acetic acid. Fuger J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 4, 332—338 (англ.)

Для определения коэф. распределения (*K*) готовят 10^{-3} *M* р-р этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) в таком кол-ве титрованного р-ра NH_3, чтобы pH полученного р-ра составлял 4,50; добавлением NH_4ClO_4 доводят конц-ию NH_4^+ до 0,1 *г-ион/л*. Затем к р-ру приливают несколько капель р-ра Am^{241}, Cm^{244} + Cm^{242} или Cf^{252} в 0,05 *M* $HClO_4$ и добавлением $HClO_4$ устанавливают определенное значение pH. Полученный р-р добавляют к смоле дауэкс-50 в NH_4-форме, перемешивают при 25 ± ± 0,02° и после установления равновесия производят радиометрич. анализ р-ра. В интервале pH 2,0—3,0 *K* исследованных трансплутониевых элементов понижаются с увеличением pH по линейному закону. Коэф. отделения Am от Cm и Cm от Cf, найденные по графикам зависимости *K* от pH, составляют соответственно 2,04 ± 0,05 и 5,5 ± 0,1. В опытах по колоночной хроматографии Am, Cm и Cf ведут себя подобно наиболее тяжелым редкоземельным элементам; по мнению авторов, Am, Cm и Cf можно разделить этим методом с применением I в качестве комплексообразователя. В указанных условиях Am, Cm и Cf образуют комплекс состава 1 : 1. Средние значения показателей констант диссоциации комплексов составляют соответственно 18,16; 18,45 и 19,09. Н. Полянский

57006. Соединения переходных металлов с аминами. Часть III. Реакции хлоридов некоторых переходных металлов с безводными этилендиамином и пропилендиамином. Фаулс, Мак-Грегор (Amine compounds of the transition metals. Part III. The reaction of some transition-metal chlorides with anhydrous ethylene — diamine and propylenediamine. Fowles G. W. A., McGregor W. R.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 136—140 (англ.)

Исследованы р-ции безводн. хлоридов ряда переходных металлов с безводн. этилендиамином (En) и пропилендиамином (Pn). Имеющие более ионный характер VCl_3 и $CrCl_3$ экзотермически присоединяют амины; после откачивания избытка амина остаются $[VEn_3]Cl_3$ (I), $[VPn_3]Cl_3$ (II) и $[CrEn_3]Cl_3$ (III). Магнитный момент III μ = 3,83 $\mu_Б$. I и II устойчивы в вакууме до 100°. Тензиметрически показано, что I не присоединяет En, а III при 45° превращается в $CrCl_3 \cdot 6En$ (IV); вычисленная из давления диссоциации при 45 и 50° величина ΔH р-ции IV ⇄ III + 3En равна 18,1 *ккал/моль*. $FeCl_3$ восстанавливается En до $[FeEn_3]Cl_2$, μ-5,45 $\mu_Б$; аналогично, но медленнее, протекает р-ция $FeCl_3$ с Pn. Ковалентные $TiCl_4$, VCl_4 и $MoCl_5$ сольволизуются безводным En; из $TiCl_4$, по-видимому, образуется диамагнитный октаэдрич. $TiCl_2(NHCH_2CH_2NH_2)_2 \cdot 2En$. Часть II см. РЖХим, 1958, 13995. И. Рысс

57007. Комплексоны. XXIX. Большой своеобразный эффект внутреннего комплексообразования. Шварценбах, Зенн, Андерегг (Komplexone XXIX. Ein grosser Chelateffekt besonderer Art. Schwarzenbach G., Senn H., Anderegg G.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1886—1900 (нем.; рез. англ.)

Определены константы устойчивости комплексов типа 1 : 1, образованных Ca, Cd, Hg^{2+}, Mg, Sr, Ba и Co^{2+} с полиметилендиаминтетрауксусными к-тами $(HOOC—CH_2)_2N — (CH_2)n — N(CH_2COOH)_2$ (I) с *n* от 2 до 8, с $(HOOCCH_2)_2N — (CH_2)_{n2}—X — (CH_2)n — N(CH_2COOH)_2$ (II), где X — O (при *n* = 2, 3 и 4) или S, S — S, NCH_3 (при *n* = 2), а также с $(HOOCCH_2)_2N — (CH_2)_2 — X — (CH_2)_2 — X — (CH_2)_2 — N(CH_2COOH)_2$ (III), где X—O, S или NCH_3. Прочность комплексов с лигандами типа I резко падает при увеличении *n* от 2 до 4, т. е. при увеличении числа членов в циклах свыше 5, а затем мало изменяется с ростом *n*; исключением являются комплексы Hg^{2+}, имеющие минимум устойчивости при *n* = 3, связанный с уменьшением напряжений в циклах, вызываемых стремлением ртути образовывать линейные связи. Своеобразный эффект внутреннего комплексообразования наблюдается при сравнении комплексов I с комплексами II и III; введение гетероатомов X сильно повышает устойчивость комплексов вследствие образования новых циклов с участием X; в комплексах Ca влияние X растет в ряду S<<N<O, в комплексах Cd — в ряду S < O < N, в комплексах Hg — в ряду O < S < N. Стабилизирующее влияние X

особо возрастает, если X образует 5-членный цикл. Сообщение XVII см. РЖХим, 1956, 67965. И. Рысс

57008. **Соединения металлов переходных групп и аллилуксусной кислоты. Цутида Рютаро, Ямада Сёнтиро,** Катаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 1, 63—65 (японск.)

Обзор за 1956 г. В. Ш.

57009. **Потенциометрическое исследование комплексных солей койевой кислоты в водных растворах. Окач, Коларжик** (Potenciometrickè sledování komplexních solí kyseliny kojové ve vodných roztocích. Okáč Arnošt, Kolařík Zdeněk), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2017—2022 (чешск.)

Методом Шварценбаха (Schwarzenbash G., Helv. chim. acta, 1950, 33, 947) при помощи потенциометрич. кривых нейтр-ции водн. р-ров койевой к-ты (I) р-ром KOH в присутствии различных кол-в Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+} и Ca^{2} определены ступенчатые константы образования *K* комплексов. Значения *K* I с Fe^{3+} и Al^{3+} определяли при мол. отношениях Fe(Al) : I = =1 : 1; 1 : 2; 1 : 3, а для остальных металлов при отношении 1 : 1 и 1 : 2. Найдены следующие величины lg *K* комплексов: Fe^{3+} 9,2; 8,0; 7,2; Al^{3+} 7,7; 6,5; 5,3; Cu^{2+} 6,6; 5,2; Ni^{2+} 4,9; 3,8; Zn^{2+} 4,9; 4,2; Cd^{2+} 4,6; Mg^{2+} 3,0; Ca^{2+} 2,5. K. Kámen

57010. **Действие бромида йода на графит. Колен, Эро** (Action du bromure d'iode sur le graphite. Colin Gérard, Hérold Albert), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2294—2295 (франц.)

Исследовано действие насыщ. при 50° пара JBr на графит при разных т-рах. При 50° образуется $C_nJ_xBr_y$, где $x + y = 1$, а $n = 8$. При повышении т-ры *n* растет; обнаружены ступени, соответствующие образованию соединений с $n = 9$ и 12; при т-ре > 105—115° соединения почти полностью разлагаются. При всех т-рах отношение $x : (x + y) \approx 0,45$. Искусств. графит связывает меньшие кол-ва J и Br, чем природный. И. Рысс

57011. **Частичное разделение изомеров некоторых внутрикомплексных соединений с помощью хроматографии. Мёллер, Гуйаш** (The partial resolution of certain inner complexes by means of a chromatographic technique. Moeller Therald, Gulyas Elsie), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 3, 245—248 (англ.)

Исследована возможность разделения ацетилацетонатов $M(C_5H_7O_2)_3$, где M — Cr (I), Co (II), Fe (III), Ga (IV) и In (V), на оптически активные изомеры путем адсорбции их в колонке для хроматографирования на гидрате D-лактозы (VI) и элюирования смесью (1:1) бензола и *н*-гексана или петр. эфира. I и II подвергаются частичному разделению; на VI сильнее адсорбируется *l*-форма I и *d*-форма II. Рацемизация I в бензольно-гексановом р-ре протекает на 50% за 8 дней при 25°; рацемация II в р-ре бензол + петр. эфир не происходит заметно в течение 2 дней при 25°. III—V не разделяются на оптич. изомеры. И. Рысс

57012. **Обработка экспериментальных данных при исследовании внутреннего комплексообразования. Аткинсон, Мак-Брайд** (Treatment of experimental data in the study of chelation. Atkinson G. F., McBryde W. A. E.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 393—399 (англ.)

Вычисление из эксперим. данных констант образования внутрикомплексных соединений облегчается при использовании электронных счетных машин. Предложено удобное графич. выражение получаемых этим способом результатов. Из резюме авторов

57013. **Силильная группа как акцептор электронов. II. Реакция йодистого силила с тетраметилгидразином. Эйлетт** (The silyl group as an elestron occeptor — II. The reaction of silyl iodide with tetramethylhydrazine. Aylett B. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 4, 292—294 (англ.)

Тетраметилгидразин (I) реагирует с SiH_3J (II) в газовой фазе, а также в разб. р-рах в $(CH_3)_2O$, $(н\text{-}C_4H_9)_2O$ или *н*-гексане, образуя белый $SiH_3J{:}N_2(CH_3)_4$ (III); в жидкой фазе при избытке II образуется $H_3JSi \leftarrow (CH_3)_2NN(CH_3)_2 \rightarrow SiJH_3$, а при недостатке II образуется III. Обсуждены основные свойства I. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 22031. И. Рысс

57014. **Константы равновесия реакции между бромом и бромид-ионами при 5,25 и 35° в водной среде при постоянной ионной силе и кислотности. Скейф, Террелл** (Equilibrium constants for the reaction between bromine and bromide ions at 5°, 25°, and 35° in aqueous medium of constant ionic strength and acidity. Scaife D. B., Tyrrell H. J. V.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 386—392 (англ.)

Константы равновесия *K* р-ции $Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^-$ тщательно определены аналитич. методом при ионной силе 0,5 и постоянной кислотности 0,01 *Мл*. При 5, 25 и 35° *K* соответственно равны 19,85, 16,53 и 15,28 *кг моль*$^{-1}$; $-\Delta F°$ при тех же т-рах равны 1650, 1670 и 1670 *кал моль*$^{-1}$; $\Delta S° \approx 0$. Константы равновесия р-ции $Br_3^- + Br_2 \rightleftarrows Br_5^-$ при тех же т-рах равны 1,94, 1,45 и 1,30 *кг моль*$^{-1}$. И. Рысс

57015. **Спектрофотометрическое исследование плутония в азотнокислом растворе. Часть I. Холл, Херниман, Уолтер** (Spectrophotometric studies of plutonium in nitric acid solution. Part 1. Hall G. R., Herniman P. D., Walter A. J. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R712, 22 pp., ill.) (англ.)

Исследованы получение и устойчивость р-ров Pu(3+), Pu(4+) и Pu(6+) в HNO_3 и приведены спектры поглощения этих р-ров. Указано на важность графиков зависимости оптич. плотности от конц-ии Pu при определении Pu(6+) с использованием пика при 8320 A. Резюме авторов

См. также: Элементы и простые в-ва 56482, 56667, 57921. Строение и св-ва молекул и кристаллов 56399, 56438, 56439, 56440, 56485—56493, 56497, 56500, 56668, 56711, 56726, 56732, 58818. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 56759, 56760, 56762. Комплексные соед. 56404, 56409, 56437, 56441, 56457, 56499, 56508, 56717, 57134, 58341. Системы: метал. 56708, 56709. Синтез неорг. соед. 57968, 57969, 57971

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

57016. **Химические процессы нагревания в астрономических объектах. Данн, Юри** (Chemical heating processes in astronomical objects. Donn Bertram, Urey Harold C.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 124—132 (англ.)

Развиваются представления, выдвинутые в прежних работах (РЖХим, 1957, 22665; 76892), согласно которым вспышки яркости комет и плавление в-ва метеоритов обусловлены рекомбинацией атомов, свободных радикалов и реакционноспособных молекул. Автор считает, что 25% массы ядра кометы составляют силикаты, железо и тяжелые элементы, а 75%-стабильные молекулы,

богатые водородом, и активные группы (H_2O_2, C_2H_2, C_2H_4, $(NH_3)n$..., NH, OH, CH, NH_2, CH_2, H_2O... и H, O, N и C) при плотности, возможно, 0,1 *г/см*$^{-3}$. Библ. 20 назв.
А. Чемоданов

57017. **Условия молекулярной видимости (возможности наблюдения) в атмосферах комет. Полосков С. М.** (Conditions of molecule visibility (possibility of observation) in cometary atmospheres. Poloskov S. M.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 112—117 (англ.)

Показано, что кажущееся однообразие хим. состава комет (C_2, CN, CH, OH, NH, NH_2, C_3 — в головах; CO, N_2^+, CH^+ — в хвостах) связано с тем, что наблюдается эмиссия только тех молекул, которые имеют резонансные электронные полосы в оптич. или близкой ИК-(частично также УФ-) областях частот. Отсутствие атомных линий C, N, H, O в спектрах комет, находящихся вблизи Солнца, также связано с тем, что эти атомы не дают интенсивных резонансных линий в видимой части спектра. Построенный теоретич. спектр кометы хорошо согласуется с наблюдаемым (РЖАстр, 1957, 616). А. Ч.

57018. **Соотношение гелия и водорода в туманности Ориона. Матис** (The ration of helium to hydrogen in the Orion Nebula. Mathic John S.), Astrophys. J., 1957, 125, № 2, 328—335 (англ.)

В соответствии с предложенной автором теорией статистич. равновесия He (РЖАстр, 1957, 8881) с помощью фотографич. фотометрии проведено сравнение интенсивностей триплетов нейтр. He λλ 4027, 4471 и 5876 и ближайших линий серии Бальмера (при двух положениях щели спектрографа) в наиболее яркой области NGC 1976 (туманность Ориона). Показано, что отношение $N_{He}/N_H = 0{,}13$, доля He в общей массе 0,34 (отклонения в пределах 20%). Электронная т-ра равна 10 000° (по отношению интенсивностей линий O III λ 4959 и λ 4363), а плотность 3700 *электрон/см*^{3} (линии O λ 3726 и λ 3729). Библ. 27 назв. А. Чемоданов

57019. **Скорость выпадения космической пыли на Землю. Петтерссон** (Rate of accretion of cosmic dust on the Earth. Pettersson Hans), Nature, 1958, 181, № 4605, 330 (англ.)

Измерение содержания космич. пыли в атмосфере на высоте 3 *км* показало наличие в ней Fe, Ni и Co внеземного происхождения. Общее ее кол-во составляет 572 γ на 1000 *м*^{3} воздуха. Соответственно кол-во космич. пыли, выпадающей ежегодно на Землю, оценивается в 14,3 млн. *т*, что значительно выше оценок других авторов (0,62—3,6 млн. *т*). И. Задорожный

57020. **Химия ионосферы. Фотохимические реакции в верхних слоях атмосферы. Танака Икудзо,** Сидаэн, 1958, 13, № 2, 16—21 (японск.)

57021. **Доказательство разбавления атмосферного и морского углерода углеродом ископаемого топлива при помощи радиоуглерода. Браннон, Дотри, Перри, Уитакер, Вильямс** (Radiocarbon evidence on the dilution of atmospheric and oceanic carbon by carbon from fossil fuels. Brannen H. R., Jr, Daughtry A. C., Perry D., Whitaker W. W., Williams M.), Trans. Amer. Geophys. Union 1957, 38, № 5, 643—650 (англ.)

Оценка степени разбавления проведена по измерениям радиоактивности в срезах стволов деревьев различных пород и различного возраста. Установлено, что разбавление составляет примерно 3,5%. Общее кол-во CO_2, попавшего в атмосферу за счет сгорания топлива, в настоящее время равно $3{,}3 \cdot 10^{17}$ *г*, что составляет 14% от содержания CO_2 в атмосфере. Сопоставление радиоактивности древних и современных морских раковин указывает на заметное разведение карбонатов, содержащихся в морской воде, углеродом сжигаемого топлива. Найдено, что это разведение составляет ~1—2%. На основе полученных данных установлено, что время кругооборота углерода составляет несколько тысяч лет; в течение года в океан из атмосферы переходит ~1/16 атмосферного CO_2. Кажущийся возраст углерода в верхних слоях океана составляет ~600 лет. Л. Солодихина

57022. **XIII Конгресс Итальянского минералогического общества** (XIII Congresso della Societa mineralogica italiano. Trento — Gruppo dell Ortles 2—8 settembre 1956. Rend. Soc. mineral. ital., 1957, 13, p. 13—413) (итал.)

57023. **Электронная микрорадиография как средство полного исследования минеральных месторождений. Фьорентини** (La microradiografia elettronica come mezzo complementare di indagine nello studio dei giacimenti minerari. Fiorentini Maria C.), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, 13, 251—267 (итал.)

57024. **Люминесцентный анализ в геологии. Мелков П. Г.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 362—377

Кратко изложены основные принципы люминесцентного анализа и области его применения. Рассмотрены 3 класса минер. в-в: 1) непосредственно люминесцирующие, 2) люминесцирующие после хим. обработки и 3) нелюминесцирующие. В частности, описаны фотолюминесцирующие минералы U, TR, W и Mo, рубин и другие минералы с изоморфной примесью Cr, алмаз, флюорит и полевые шпаты. Р. Хмельницкий

57025. **Проблемы геологии Сибири и Дальнего Востока. Трофимук А. А.,** Вестн. АН СССР, 1958, № 2, 31—32

57026. **Почвенный анализ как метод геохимических поисков свинцово-серебряных месторождений. Бойл** (Soil analysis as a method of geochemical prospecting for lead-silver deposits. Boyle R. W.), Canad. Mining J., 1957, 1, № 78, 49—55 (англ.)

57027. **Почвы в геохимических поисках. Уоррен, Делаво** (Soils in geochemical prospecting. Warren Harry V., Delavault R. E.), West. Miner and Oil Rev., 1956, 29, № 12, 36—42 (англ.)

57028. **Биогеохимические исследования в районе медно-оловянного рудного пояса юго-западной Англии. Милман** (Biogeochemical investigations in areas of copper-tin mineralization in south-west England. Millman Anthony P.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 1-2, 85—93 (англ.)

Описаны результаты определения Pb, Ag, Sn и Cu в различных частях древесной растительности, произрастающей в районе медно-оловянных месторождений Корнуолла. Показано, что Ag, Zn и Sn больше накапливаются в листьях березы, чем в ее ветвях, а Cu — в листьях дуба. Ветви березы более обогащены Pb, чем ее листья. Конц-ия Pb в ветвях и листьях дуба ниже, чем у березы. Тенденция накопления металлов в растительности по сравнению с почвой убывает от Pb через Zn, Cu к Ag и Sn. Содержание этих элементов в почвенном горизонте *B*, развитых на безрудных гранитах и сланцах района Ганнислейк, следующее (в %): Pb < 10—30, Cu 10—100, Sn < 10—100. В горизонте A по сравнению с горизонтом *B* Sn в 2—7 раз меньше и Cu в 2—5 раз меньше. Кол-во Pb в обоих горизонтах одинаково. Над рудными зонами содержание Sn в почвах возрастает до 0,5% и Cu до 0,1%. Г. Волков

57029. **Геохимия урана и свинцовый метод определения возраста. Йост** (The geochemistry of uranium and lead — age-dating. Yost W. Jacque), Calif. Oil World, 1957, 50, № 21, 4, 6, 10 (англ.)

В докладе, представленном на 37 ежегодной конференции Американского нефтяного института, автор сообщил о работах по проекту 53 (определение возраста осадочных пород). Изучалось распределение изотопов U, Th и Pb в воде океанов. Установлено, что

в пределах одного океана эти элементы распределены лень равномерно. Напротив, конц-ии их в воде Тихого и Атлантического океанов существенно различаются. Марганцевые стяжения на дне океана, образовавшиеся путем осаждения из воды, концентрируют U, Th и Pb в кол-вах, пропорциональных их содержанию в воде. Исследовалось содержание U, Th и Pb в прибрежных песках. Часть образцов содержит эти элементы в кол-вах, доступных для измерения. Определено содержание U, Th и Pb в известняках из Лидвилла (Колорадо). Наблюдаются значительные колебания для различных образцов. Кол-во Pb в известняках, удаленных от интрузий, примерно на порядок ниже того, которое обычно используется для масс-спектрального анализа, однако оно может быть определено при условии миним. зараженности лаборатории свинцом. Аналитич. данные автор не приводит. Л. Афанасьева

57030. **Определение аргона в калиевых минералах. IV. К вопросу о потерях аргона в калиевых полевых шпатах и слюдах. Гентнер, Клей** (Argonbestimmungen an Kaliummineralien. IV. Die Frage der Argonverluste in Kalifeldspäten und Glimmermineralien. Gentner W., Kley W.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **12**, № 4, 323—329 (нем.; рез. англ.)

Исследованы из пегматитов биотиты (I) и полевые шпаты (II) р-на Хехтсберг (Германия), ортоклазы (III) и мусковиты (IV) р-на Хуобол (Южная Норвегия), микроклины (V) и анортоклазы (VI) р-на Варутреск (Норвегия). Содержание Ar^{40} (в *мм³/г* материала) и K (в %) соответственно: I (2 образца) 0,059—0,069; 5,59—6,51; II (3 образца) 0,0119—0,0662; 1,16—6,57; III 0,465—0,48 (4 образца); 10,5 (1 образец); IV 0,433—0,428 (2 образца); 8,8 (1 образец). Возраст по Ar-методу (в млн. лет): I 255, II 243, III 895, IV 905. В ряде образцов исследовано содержание Ar^{40} в зависимости от величины зерен. Проанализировано 15 образцов V с величиной зерен от 3—1,6 *мм* до 20—5 μ; содержание Ar^{40} непрерывно уменьшается от 0,885 до 0,68 *мм³/г* материала. Для VI соответственно (12 образцов): величина от 200—150 μ до 5—1 μ; содержание 0,474—0,334 *мм³/г*; для III (9 образцов) от 2—1 *мм* до 20—5 μ и 0,471—0,195. Исследование образцов II с помощью поляризационного микроскопа приводит к выводу, что на величину потери Ar^{40} влияют также метаморфич. изменения кристаллов. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 6472. Р. Хмельницкий

57031. **Сравнительное изучение содержания аргона и диффузии его в слюде и полевом шпате. Рейнолдс** (Comparative study of argon content and argon diffusion in mica and feldspar. Reynolds John H.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **12**, № 3, 177—184 (англ.)

С помощью описанной методики определено отношение $Ar^{40}:K^{40}$ для грубо- и тонкоизмельченных 6 образцов пертитизованного полевого шпата и лепидолита из пегматита р-на Пала, Калифорния. Пределы содержания: K 8,50—10,76% и Na 0,33—2,95%, Ar^{40} 20,8—37,5 *см³/г*·10^6. Найденные значения $Ar^{40}:K^{40}$ в пределах ошибок опыта сходятся друг с другом, хотя имеются некоторые доказательства миграции радиогенного Ar из калиевой в натриевую фазу пертита. Среднее значение $Ar^{40}:K^{40} = 0{,}00525 \pm 0{,}00016$ соответствует возрасту 92,0 ± 2,5 млн. лет. Изучено выделение Ar из тонкоизмельченных проб полевого шпата и лепидолита в зависимости от т-ры. Полученные кривые нагревания указывают на то, что в слюде лишь небольшая часть Ar связана слабо. В полевом шпате весь Ar ведет себя одинаково. Путем экстраполирования кривой нагревания до комнатной т-ры найден нижний предел коэф. диффузии Ar в полевом шпате, равный 10^{-19} *см²/сек*. Отсюда при возрасте 2 млрд. лет диффузионные потери Ar в полевом шпате могут достичь 35%. Л. Афанасьева

57032. **Пароксизмы африканских минерализаций. Кайе** (Les paroxysmes des minéralisations africaines. Cailleux André), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 23, 2070—2071 (франц.)

Сопоставлены литературные данные по возрасту для африканского континента, полученные изотопным Pb-, Pb-α- и Ar-методами, а также по валовому Pb. На основании статистич. рассмотрения этих данных автор делает вывод о существовании в Африке трех пароксизмов минерализации, возраст которых составляет 500, 2150 и 2850? млн. лет. Л. Афанасьева

57033. **Исследование спектра рассеянного гамма-излучения в горных породах различного минералогического состава и различной плотности. Филиппов Е. М.,** Прикл. геофизика, вып. 19, 1958, 230—244

На основании проведенного расчета, литературных данных и данных ранних работ автора сделан вывод, что в энергетич. спектре рассеянного γ-излучения происходит накопление мягкого излучения. Уменьшение атомного эффективного номера и плотности в-ва приводит к смещению спектра в сторону меньших энергий и наоборот. Увеличение плотности в-ва и его эффективного атомного номера приводит к уменьшению интенсивности рассеянного излучения. Наряду с мягким γ-излучением значительную часть спектра занимает однократно рассеянное излучение с энергиями от 1,25 до 0,212 *Мэв*. Сделан ряд практич. выводов относительно конструкции аппаратуры гамма-гамма-каротажа и его возможностях при исследовании буровых скважин. Р. Хмельницкий

57034. **Использование подвижного урана в геохимических поисках на плато Колорадо. I. Распределение подвижного урана в кернах скважин около рудного тела Хомстейк, Биг-Индиан-Уош, графство Сан Хуан, Юта. Холланд, Кертисс, Мак-Гилл, Питерсен** (The use of leachable uranium in geochemical prospecting on the Colorado Plateau. I. The distribution of leachable uranium in core samples adjacent to the homestake ore body, Big Indian Wash, San Juan County, Utah. Holland Heinrich D., Curtiss Betty Ruth, McGill George E., Petersen John A.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 5, 546—569 (англ.)

Приведены данные по литологич. составу, кол-ву подвижного и общего U, α- и γ-активности 250 образцов пород из кернов скважин, расположенных вокруг рудного тела Хомстейк. U-руды приурочены к нижним горизонтам формации Чинли. Вмещающие породы — серые известковистые мелкозернистые, состоящие из кварца, плагиоклаза и микроклина. В них встречаются карбонатизированное дерево, сульфиды, барит, кальцит и слюда. Урановая минерализация представлена темными мелкими скоплениями или тонкими пленками. Рентгенографич. анализ показывает, что это коффинит или смесь коффинита с уранинитом. Максим. кол-ва подвижного U обнаружены в рудоносных песчаниках, минимальные — в безрудных. Само рудное тело хорошо оконтуривается по максим. значениям. Повышенные кол-ва U юго-западнее рудного тела указывают на наличие еще неизвестного оруденения. Г. Волков

57035. **Восточная и центральная Монтана — предполагаемый ураноносный район. Армстронг** (Eastern and central Montana as a possible source area of uranium. Armstrong Frank C.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 3, 211—224 (англ.)

Геологические образования в центральной и восточной Монтане по литологии и структуре аналогичны

породам, с которыми связаны U-месторождения. Щел. интрузивные породы центральной Монтаны, близкие к породам плато Колорадо, очевидно, перспективны на U. Se-содержащие растения могут служить индикаторами U в Se-содержащих сланцах. Месторождения U могут быть найдены в меловых и третичных песчаниках, лигнитах, низкосортных углях восточной Монтаны, а также в базальных породах. Радиоактивные аномалии, обнаруженные с воздуха, связаны с песчаниками, докембрийскими базальными породами, верхнемеловыми и нижнетретичными интрузивными породами или осадочными породами юрского и мелового возраста. И. Липова

57036. Теплота и температура рудообразования. **Нисихара** (Heat and temperature in ore deposition. Nishihara Hironao), Econ. Geol., 1957, 52, № 6, 715—716 (англ.)

Критические замечания к статье, опубликованной ранее (РЖХим, 1958, 39219). И. Задорожный

57037. Дискредитированные минералы. Гиймен, Перменжа (Especes discreditées. Guillemin C., Permingeat F.), Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 7, 390—391 (франц.)

Обзор минералов, утративших значение, по литературе 1956—1957 гг.: «авалит» — хромсодержащий иллит (РЖГео, 1956, 10715); сульфаты железа — «карфосидерит» — ярозит, «боргстрёмит» — ярозит + лимонит, «ютагит» — натрий — ярозит, «ципрузит» — натрий — ярозит, «пастреит» — ярозит, «раймондит» — ярозит или натрий — ярозит (РЖХим, 1958, 24593); «крифиолит» — псевдоморфозы вагнерита по апатиту (РЖХим, 1957, 56874); «лаубанит» — натролит (РЖХим, 1958, 730); «ноцерит»-флюоборит (РЖХим, 1958, 4140); «оффретит» — филлипсит (РЖХим, 1957, 36945). Г. Воробьев

57038. Переход высокотемпературных форм кордиерита в низкотемпературные формы. Иияма (Transformation des formes haute température, basse température de la cordiérite. Iiyama Toshimichi), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 795—798 (франц.)

Низкотемпературный кордиерит переходит в высокотемпературный при нагревании до 1000° в течение 10 мин. или при 850° в течение 1 часа. Переход сопровождается потерей воды. Были изучены образцы низкотемпературного кордиерита из штата Вайоминг. 300—500 *мг* образца, превращенного в порошок, нагревались в автоклаве от 400 до 800° в течение 48 час. при различных давлениях. В начале нагревания N_g сохраняет первоначальное значение. При дальнейшем нагревании выделяется область, где N_g понижается, не достигая значений, соответствующих высокотемпературной форме. В конце нагревания N_g достигает значения высокотемпературных форм. Угол $2V$ возрастает к области низких давлений и высоких т-р. В обезвоженных образцах при нагревании в течение 48 час. (давл. 1000 бар, т-ра 600°) получают показатель преломления, характерный для водн. (гидратных) форм. М. Кофман

57039. Стадии окисления магнетита. Лепп (Stages in the oxidation of magnetite. Lepp Henry), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 9—10, 679—681 (англ.)

На основании эксперим. работы по выяснению стадийности процесса окисления магнетита (при нагревании в условиях свободного доступа воздуха) автором предлагается следующая схема: 1) $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\gamma\text{-}Fe_2O_3$ (начало процесса при 200°, кульминационный пункт при 375—400°); 2) $\gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$ (начало процесса при $\sim$375°, конец при 525—550°); 3) $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\alpha\text{-}Fe_2O_3$ (начало процесса при 550—575°). Р-ция (1) происходит на поверхности зерен магнетита, по мере повышения т-ры процесс захватывает и глубже расположенные слои. Образование $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ зависит от скорости окисления. В. Завьялов

57040. Всегда ли лейкоксен является мелкокристаллическим рутилом? Ответ. Бейли, Камерон (Is leucoxene always finely crystalline rutile? A reply. Bailey Sturges W., Cameron Eugene N.), Econ. Geol., 1957, 52, № 6, 716—720 (англ.)

К РЖХим, 1957, 730. И. Задорожный

57041. Термоэлектрические свойства пирита и галенита и возможная их связь с температурой минералообразования. Горбатов Г. А. В сб.: Методы исслед. минеральн. сырья. М., Госгеолтехиздат, 1957, 106—121

С помощью метода измерения термо-э. д. с. электропроводящих минералов (РЖЭ, 1957, 15216) исследовано 10 образцов пирита и 16 образцов галенита различного генезиса из месторождений СССР (1 образец галенита из Западной Германии). Полученные данные приводят к выводу о возможности использования термо-э. д. с. кристаллов галенита для суждения о т-рах их образования; можно применять также методы определения микротвердости, отражательной способности и растворимости кристаллов в процессе электродиализа. Использовать термо-э. д. с. кристаллов пирита для суждения о т-ре их образования можно лишь в редких случаях. Р. Хмельницкий

57042. Синтез и характеристика коэсита — устойчивой модификации кремнезема при высоких давлениях. Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б., Арсеньева Р. В., Геохимия, 1957, № 8, 666—672 (рез. англ.)

Описана аппаратура и методика получения новой модификации SiO_2 — коэсита (РЖХим, 1955, 13763). Коэсит синтезирован при давл. $> 30\,000$ *атм* и т-ре 550°; он метастабилен при комнатной т-ре и атмосферном давлении и пока не обнаружен в природных образованиях. Результаты кристаллооптич. и рентгеновского анализов сравнены с данными для других модификаций. И. Задорожный

57043. Новые исследования термических реакций гиббсита. Чжан Юань-лун (New investigations on the thermal reactions of gibbsite. Chang Yuanlung), Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, 6, № 3, 501—542 (англ.)

Описаны методы рентгеноструктурного и дифференциального термич. анализа природного и искусств. глинозема. Установлено, что гиббсит (I) при нагревании на воздухе дегидратируется, переходя сначала в аморфное состояние, а затем медленно в $\gamma\text{-}Al_2O_3$ (нагревание и дегидратация в вакууме при 800° способствуют его быстрому превращению в $\gamma\text{-}Al_2O_3$). Многие образцы I содержат в постоянных отношениях бемит (II). В противоположность мнению, что байерит (III), будучи метастабильным, не существует в природе, доказано его присутствие в I в кол-ве меньше 1 : 4. II и I, с III, легко вновь гидратируют после вакуума, причем степень регидратации I и III различна в зависимости от т-ры. Высказано предположение о структурных изменениях I в связи с обнаруженными новыми экзотермич. р-циями при нагревании и его регидратацией при охлаждении. И. Задорожный

57044. К вопросу о природе диффузионно-адсорбционных потенциалов горных пород. Вендельштейн Б. Ю., Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 1, 31—40

Исследовалась природа собственных потенциалов горных пород диффузионного происхождения. Выведено ур-ние для э. д. с. на контакте породы и внешнего р-ра; приведены расчетные кривые зависимости потенциала от конц-ии р-ра, насыщающего породу, и внешнего р-ра. Рассмотрен вопрос учета активности р-ров. И. Задорожный

57045. **Соотношение между числом и пространственным объемом атомов в магматических породах.** Шубер (Corrélation entre le nombre et l'encombrement spatial des atomes dans une venue magmatique. Choubert Boris. Mém. Soc. géol. France, 1957, 36, № 2, 86 p., ill., 7 pl.) (франц.)

Автором предлагается новый метод классификации магматич. пород, основанный на подсчете валентностей различных хим. элементов, входящих в состав исходной магмы, по следующей схеме. 1. Цифры хим. анализа породы (в %) переводятся в цифры миллимолекул. 2. Миллимолекулы переводятся в число валентностей путем умножения. 3. Числа валентностей переводятся в проценты, исходя из общей суммы. 4. Полученные цифры делятся на число валентностей каждого металла, находящегося в данном соединении. Получается общее число атомов, выраженное в числе валентностей смеси. Затем подсчитывается число слоев, заключающих каждый данный металл. На основании полученных результатов строятся графики зависимости. Автором обобщены многочисленные (4300) анализы магматич. пород от ультраосновных до кислых из различных районов земного шара и вычислены глубины залегания поясов пегматитов, гранитов, габбро-базальтов, перидотитов, ожелезненных пород, равные соответственно (в *км*): 1,0; 2,989; 8,9; 18,8; 79,8.

В. Завьялов

57046. **Опыт применения оптических подсчетов для петрохимических построений. Баласанян С. И.,** Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Геологиакан ев ашхархагиакан гитутюннери сериа. Изв. АН АрмССР. Сер. геол. и геогр. н., 1957, 10, № 5–6, 59–74 (рез. арм.)

По методу Е. А. Кузнецова проверена возможность применения количественно-минералогич. (оптич.) подсчетов для петрохим. построений. Основой послужили петрографич. и хим. материалы по интрузивным породам Центральной Армении (20 хим. и 150 кристаллооптич. анализов). Полученные результаты являются вполне сопоставимыми и находятся в причинной зависимости от точности оптич. подсчетов, текстурных и структурных особенностей породы и химизма минералов переменного состава. Менее благоприятными для применения этого метода являются породы слишком мелкозернистые или крупнозернистые и породы с такситовой, пегматитовой, шаровой, пертитовой и пойкилитовой структурами. Автор считает целесообразным применение массовых оптич. подсчетов, которые в сочетании с хим. анализами позволяют на диаграммах отразить многие петрохим. особенности пород, имеющие важное значение для петрогенеза.

В. Кудряшова

57047. **Петрографическое изучение филлит-диабазовой серии гемерид. Каменицкий, Маркова** (Petrografické štúdie fylit-diabázovej série gemeríd. Kamenický Ladislav, Marková Magda), Geol. práce. SAV, 1957, № 45, 109–185 (чешск.; рез. русск., нем.)

Филлит-диабазовая серия развита в северной части гемерид Центральных Западных Карпат (девон). По петрографич. составу выделяются амфиболовый эпигаббро-диорит (подводящие каналы и жерла), слабо эпиметаморфизованное амфиболовое габбро (небольшие интрузии и жилы) и амфиболо-биотитовый диорит (крупные интрузивные тела). Эффузивные породы всегда затронуты эпиметаморфизмом. В верхних частях лавовых покровов отмечаются миндалекаменные разности метадиабазов с заполнением миндалин кальцитом, гематитом, хлоритом и эпидотом. По степени метаморфизма эти породы соответствуют фации зеленых сланцев Эсколы. Крупные интрузивные тела затронуты метаморфизмом в меньшей степени. В петрохим. отношении общая дифференциация магматич. пород серии считается слабой. Сопоставление хим. анализов и числовых характеристик по Ниггли и Заварицкому показывает соответствие их химизма с химизмом оболочки сима и плато-базальтов. Такого рода магматизм типичен для офиолитовой (инициальной) стадии магматизма ортогеосинклинали.

В. Кудряшова

57048. **Серпентиниты, диабазы и глаукофанитовые породы триаса Спишско-Гемерских рудных гор. Каменицкий** (Serpentinity, diabázy a glaukofanické horniny triasu Spišsko-gemerskeho rudohoria. Kamenický Jakub), Geol. práce. SAV, 1957, № 45, 3–108 (чешск.; рез. русск., нем.)

Названные породы связаны с офиолитовым вулканизмом альпийско-карпатского цикла. Преобладают среди них субвулканич. межпластовые интрузии, реже — эффузии. По составу серпентиниты однородны и являются продуктами изменения породы, близкой лерцолиту, причем серпентинизация здесь рассматривается как результат адсорбции воды из водоносной толщи, в которую внедрялась перидотитовая магма. Диабазы образуют межпластовые интрузии в толще нижнетриасовых сланцев. В отличие от более древних диабазов они не подвергнуты воздействию регионального динамометаморфизма. Спилитизация в них развита слабо и локально. В хим. отношении диабазы характеризуются отношением $Na_2O > K_2O$ и занимают место между щелочно-известковыми и Na-рядами магмы. Глаукофаниты залегают среди каменноугольных, пермских и триасовых пород. Петрографич. и петрохим. изучение устанавливает приуроченность их к одной магматич. фазе триасового магматизма. Они образовались за счет диабазов в результате метасоматоза с привносом главным образом Na, и петрографич. состав их зависит от разнообразия состава исходных диабазов, а также состава и т-ры метасоматич. р-ров, которые менялись во времени и пространстве. В статье приведен 41 хим. анализ скорцалитов, серпентинитов, диабазов и глаукофанитов.

В. Кудряшова

57049. **Взаимосвязь структуры, магматизма и металлогении на примере Малого Кавказа. Магакьян И. Г., Мкртчян С. С.,** Изв. АН АрмССР. Сер. геол. и геогр. н., 1957, 10, № 4, 67–76

На территории Малого Кавказа выделяется 3 тектоно-магматич. комплекса: Алаверди-Кафанский, Памбак-Зангезурский и Севано-Амасийский, которые образуют поясовые зоны. Первая зона характеризуется господством мощных вулканогенных толщ от юрского до третичного возраста, прорванные гипабиссальными гранитоидными интрузиями умереннокислого состава и небольшими телами альбитофиров и кварцевых порфиров. С последними связана богатая Cu- и полиметаллич. колчеданная минерализация, руды которой содержат примеси Ag, Au, Cd, In, Ga, Ge, Tl. Памбак-Зангезурская зона представляет антиклинорий, сложенный палеозойскими породами и интрузиями гранитоидов миоценового возраста; кроме того, отмечаются небольшие экструзии андезито-дацитов плиоценового возраста. Ведущее значение имеют Cu-Mo-руды, связанные с гранитоидами. Руды содержат примеси Re, Bi, Te, Se, Au и Ag. Здесь же отмечается наложенное полиметаллич. оруденение (антимонит и Pb-Sb-сульфосоли с примесью Hg и Bi). Севано-Амасийская зона характеризуется мощным развитием верхнемеловых и эоценовых отложений с интрузиями гипербазитов и габбро. С гипербазитами связаны месторождения магнохромитовых руд и проявление Pt. Более поздними здесь являются штоки лейкократовых гранитоидов и дацитов с проявлением низкотемпературного оруденения Au, Sb, Hg, As и Te, Bi. Таким образом,

в каждой зоне обособляются свои магматич. комплексы со специфичной для нее металлогенией.

В. Кудряшова

57050. Петрография и нерудные ископаемые южной части Срединного Камчатского хребта. Еремеев В. П., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 17, 107—142

В строении южной части Срединного Камчатского хребта принимают широкое участие различные интрузивные породы. Наиболее древними из них являются ультраосновные породы — амфиболизированные пироксениты и габбро. К более молодым образованиям относятся хангарские двуслюдистые граниты с сильно пелитизированным ортоклазом. Интрузивная деятельность завершалась внедрением в третичное время кварцевых и роговообманковых диоритов. Петрографич. состав этой группы характеризуется присутствием зонального плагиоклаза (битовнит в ядре, андезин по краям), анортоклазового K-Na-полевого шпата и кварца. Темноцветные представлены биотитом и роговой обманкой; акцессорные — апатитом, магнетитом и цирконом. По характеру полевых шпатов эти породы аналогичны кавказским неоинтрузиям. Молодые интрузии оказывают сильное контактовое воздействие на вмещающие породы. В работе приведено 5 хим. анализов гранитов и кварцевых диоритов, а также значительное число количественно-минералогич. подсчетов всех развитых в районе горных пород. Из нерудных полезных ископаемых автор указывает на туфы и пемзы, как перспективный стройматериал, и обсидиан, как сырье для получения «вспученного перлита».

В. Кудряшова

57051. Граниты и минерализация в Новой Зеландии. Рид (Granites and mineralization in New Zealand. Reed J. J.), N. Z. J. Geol. and Geophys., 1958, **1**, № 1, 47—64 (англ.)

57052. Возрастное отношение и происхождение обычных брекчий Садбери. [Канада]. Спирс (The age relation and origin of common Sudbury breccia. Speers E. C.), J. Geol., 1957, **65**, № 5, 497—514 (англ.)

В районе Садбери развиты брекчии двух типов: 1) обычные брекчии, в которых преобладают обломки вмещающих пород, и 2) инъецированные — преобладают обломки чужеродных пород. Первые имеют посттуронианский, но доникелеминерализационный возраст. Приводится 9 новых хим. анализов пород, вмещающих брекчии (граниты, гнейсы, основные тела из гнейсов), и основной массы брекчий. Сравнивая с псевдотахилитовыми брекчиями Вредефортского купола (Южн. Африка), автор связывает обычные брекчии Садбери с вулканизмом Онапинг. История Садбери рисуется им в следующем виде. В постгуронианское время внедрялись ядра огромных куполообразных структур, которые, достигая поверхности, давали начало вулканич. образованиям. В результате извержения произошло оседание вулканич. центра и образование огромной кальдеры, ныне известной как Садберский бассейн. Брекчии образовались при дроблении вмещающих пород в тектонически напряженных зонах. Ni-оруденение позже деформировало брекчии в связи с натриевым метасоматозом.

В. Кудряшова

57053. Хризолиты кимберлитовых трубок Якутии как драгоценные камни для ювелирной промышленности. Ильин И. В., Курылева Н. А., Попугаева Л. А., Сигал Я. Б., Разведка и охрана недр, 1958, № 2, 8—9

Слабо измененные базальтоидные кимберлиты трубок «Удачная» и «Дальняя» (Якутия) содержат 25—30% оливина в виде вкрапленников. Размеры их колеблются от 0,5 до 7—8 *мм*, реже — до 10—15 *мм*. Кристаллы оливина в большей своей части прозрачные: оливково-зеленого, фисташково-зеленого и винно-желтого цвета (хризолит); оптич. константы (среднее из 10 замеров): N_g 1,682, N_m 1,663, N_p 1,642; 2V + + (80—83°). Хим. состав двух образцов, отличающихся по густоте окраски (в %): SiO_2 41,62; 41,62; Cr_2O_3 0,01; 0,01; FeO 7,64; 9,60; MnO 0,01; 0,01; MgO 50,22; 49,02. Эти хризолиты имеют промышленную ценность как прекрасный ювелирный материал. Среднее содержание их в породе трубки «Удачная» составляет 19 *г* на 1 $м^3$ породы.

В. Кудряшова

57054. Новые данные о проявлении ультраосновного магматизма на Сибирской платформе. Сарсадских Н. Н., Попугаева Л. А., Разведка и охрана недр, 1955, № 5, 11—20

На окраинной части Тунгусской синеклизы описаны выходы ультраосновных пород серпентинитовых эруптивных брекчий. Вмещающие — карбонатные породы нижнего ордовика (известняки, мергели и доломиты). Минералогич. состав: плагиоклаз, серпентин, карбонат, а также скаполит, биотит лимонит, ильменит (до 53,5% в элювии), корунд, рутил, кварц, лейкоксен, шпинель, хромит, магнетит, кианит, циркон, пироксены, хром-диопсид, амфиболы, оливин, пироп (до 35,3% в протолочке), альмандин, перовскит, апатит, сфен, графит. Результаты хим. анализов (в %): магнезиальный ильменит — FeO 28,64, Fe_2O_3 13,51, TiO_2 39,90, MgO 16,90, нерастворимый остаток 0,20, сумма 99,15; пироп оранжевый, лиловый, кроваво-красный и бесцветно-бледнорозовый) соответственно — SiO_2 39,90; 38,70; 41,16; 28,80; TiO_2 0,60; 0,25; 0,48; 0,53; Al_2O_3 28,40; 20,50; 26,05; 27,15; Fe_2O_3 6,51; 0,77; 4,77; 16,45; Cr_2O_3 0,42; 4,20; 2,33; 0,60; FeO 7,04; 7,97; 2,80; —; MnO 0,08; 0,11; 0,13; —; CaO 5,06; 5,80; 5,16; 9,50; MgO 12,25; 21,36; 16,35; 15,32; $K_2O + Na_2O$ 0,20; 0,25; 0,12; —; H_2O сл.; сл.; 0,32; з; п. п. п. сл.; 0,24; 0,48; —; сумма 100,46; 100,15; 100,15; 98,35; приведены также 3 хим. анализа породы в целом. Измерены оптич. константы отдельных минералов. Авторы считают, что исследованные породы не находят себе аналогов в Советском Союзе и более всего близки к кимберлитам Южной Африки.

Г. Воробьев

57055. Пегматиты Одара. Паулос (The Odara pegmatite. Paulose C. V.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 6, 702—708 (англ.)

Пегматитовые жилы Одара в Центральном Траванкоре (Южная Индия) залегают в латеритизированных гнейсах. Они имеют зональное строение: 1) центральная зона сложена массивным кварцем с включениями кристаллов аквамарина; 2) промежуточная зона — кварцево-полевошпатовым агрегатом с небольшими кристаллами желтого берилла, колумбита, мусковита и магнетита (колумбит приурочен к контакту 1 и 2); 3) внешняя зона содержит раздробленные зерна кварца, полностью каолинизированного полевого шпата и скопления мусковита и магнетита. Аквамарин и желтый берилл характеризуются составом (в % соответственно): SiO_2 65,17; 65,59; Al_2O_3 18,46; 18,73; Fe_2O_3 1,73; 0,61; FeO 0,41; 1,53; BeO 12,53; 11,94; CaO 0,07; 0,05; Na_2O 0,23; 0,07; K_2O 0,00; 0,03; P_2O_5 0,04; 0,05; H_2O+ 1,55; 1,34; H_2O- 0,02; 0,04; сумма 100,21; 99,98. Хим. состав колумбита (в %): Nb_2O_5 62,21; Ta_2O_5 9,83; SiO_2 следы; Fe_2O_3 3,57; FeO 13,50; MnO 10,77; U_3O_8 0,29; H_2+ 0,00; H_2O- 0,02; сумма 100,18. Структурные особенности пегматитов указывают на образование их путем кристаллизации из остаточных магматич. расплавов, а не путем замещения.

В. Кудряшова

57056. Висмут и бисмутит из пегматитов около Маршикова в Северной Моравии. Станек (Vizmut a bismutit z pegmatitu u Maršíkova na severní Moravě.

Staněk J.), Časop. Moravského musea Brně. Vědy přírod., 1957, 42, 33—38 (чешск.; рез. русск., англ.)

Блоковые (кварцевые) и метасоматич. (альбитовые) пегматиты характеризуются следующей ассоциацией минералов: апатит, бавенит, берилл, бертрандит, биотит, бисмутит, самородный висмут, гематит, гранат, колумбит, микроклин, мусковит, топаз, турмалин (шерлит), циркон, шпинель и эвклаз. Результаты спектральных анализов (в %): самородный висмут — ≫1Bi, $n \cdot 10^{-2}$ Ca и Si, ⩽0,01 Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb и Sb; бисмутит — ≫ 1Bi, 0,01 Al, Ca, Cu, Fe, Mg и Si; топаз — ≫1Al и Si, $n \cdot 10^{-2}$ Bi, Fe, Ge и Zr; ⩽0,01 Ag, B, Be, Ca, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti и Zr; циркон — ≫1Si и Zr, $n \cdot 10^{-1}$ Al, Ca и Yb, $n \cdot 10^{-2}$ B, Fe, Hf, U и Y, ⩽ 0,01 Ba, Cr, Cu, Ge, Mg, Mn, Ni, Pb и Sb; бавенит — 1Al, Be, Ca и Si, ⩽ 0,01 Cu, Fe, Mg и Ti. Описаны физ. свойства, определены кристаллооптич. константы и произведены простейшие микрохим. р-ции.

Г. Воробьев

57057. **Признаки хрусталеносности кварцевых жил и пегматитовых тел.** **Хотенок М. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 1, 93—100

57058. **Месторождения пьезокварца Америки и Австралии.** **Лисицын А. Е.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 1, 177—195

57059. **О месте хрусталеносных кварцевых жил в истории формирования гранитоидных интрузивов Ванча и Язгулема (Памир).** **Хамидов М. Х.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 1, 59—65

57060. **Геологические предпосылки поисков месторождений пьезооптического кварца.** **Хотенок М. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 1, 73—80

57061. **О некоторых геологических предпосылках хрусталеносности.** **Хамидов М. Х.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 1, 89—92

57062. **Некоторые геохимические особенности условий образования месторождений гипогенных боратов.** **Барсуков В. Л., Егоров А. П.,** Геохимия, 1957, № 8, 673—683 (рез. англ.)

Гипогенные месторождения B связаны с магнезиальными скарнами (при возможном наличии известковых). Осадителями B являются Fe и при его недостатке — Mg, но не Ca. Высказывается предположение о возможности образования датолита при замещении B-содержащих гранатов эпидотом. На месторождении Таежное в Якутии выделены 8 метасоматич. зон магматич. скарнообразования: 1) перекристаллизованные гнейсы, 2) плагиоклаз-гиперстеновая, 3) плагиоклаз-диопсидовая, 4) роговообманковая, 5) гиперстен-диопсидовая, 6) диопсид-шпинелевая, 7) форстерит-шпинелевая, 8) кальцифир. По ним развивается гидротермальный процесс; скаполитизация (по 1), образование флогопитовых слюдитов (по 2—7), выделения магнетита и в отдельных участках людвигита (по 7—8); в пострудную стадию — серпентинизация и апиритизация. Перенос B вероятно осуществлялся щел. фторсодержащими р-рами, взаимодействие которых с доломитами приводило к требуемому для выпадения боратов понижению щелочности, чего не достигается, по-видимому, с известняками. Влияние растворимости доломита и кальцита на понижение pH р-ров проверялось экспериментально при т-ре 100—200°. Связывание F происходило одновременно с выделением боратов, о чем говорит парагенезис их с клиногумитом, флюоборитом, фторапатитом и иногда флоритом; кроме того, на месторождении Таежное сингенетичные с рудообразованием роговые обманки и флогопиты содержат до 0,92 и 1,95% F соответственно.

Ю. Балашев

57063. **Бруситовый мрамор Сатки (К вопросу о метаморфизме на контакте диабазов и саткинских доломитов).** **Смолин П. П.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии АН СССР, 1957, вып. 17, 34—45

Бруситовый мрамор в районе г. Сатки (Челябинская обл.) обнаружен в висячем контакте крутопадающей дайки диабазов, секущей тонкозернистые темные доломиты. Переход мрамора в доломиты крайне неровный. У самого контакта с дайкой (0,3—0,4 *м*) отмечается мелкозернистый доломито-кальцитовый мрамор, а в эндоконтакте диабаза — зонка зеленовато-черного серпентинита. Сам диабаз подвергнут гранатизации, эпидотизации и пренитизации. Бруситовый мрамор без видимых включений серпентина имеет состав (в %): SiO_2 0,61, Al_2O_3 0,59, Fe_2O_3 0,23, FeO 0,00, CaO 32,02, MgO 25,83, H_2O^- 0,15, H_2O^+ 9,20, CO_2 31,27, сумма 99,90, что в пересчете на минер. состав дает (в %): брусит 29,70, доломит 23,93, кальцит 44,18, карбонаты Fe и Mn и серпентин 1,43. Приведены кривые нагревания и потери веса бруситового мрамора. Все геологич. и петрографич. особенности свидетельствуют, что мрамор образовался в результате прямого замещения доломита агрегатом брусита и кальцита в низкотемпературных условиях, в области термич. устойчивости доломита. По происхождению он противопоставляется «апопериклазовым бруситовым мраморам», содержащим реликиты периклаза, образование которых шло при частичной диссоциации доломита.

В. Кудряшова

57064. **Об околорудных изменениях пород на месторождении юго-западной части Заилийского Алатау.** **Мирходжиев И. М.,** УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Геол. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. геол., 1957, № 4, 11—22 (рез. узб.)

Район сложен допалеозойской метаморфич. толщей, представленной парагнейсами, слюдистыми сланцами, ортогнейсами, кварцитами, амфиболитами; амфиболитовыми сланцами с прослоями мраморов нижнего палеозоя. На площади месторождения развиты амфиболитовые сланцы, интрудированные штоком гранофира. Сланцы на контакте превращены в роговики. Наблюдается распространение гипабиссальных образований аплитового, альбитофирового, диоритового и диабазового состава. Вторичные изменения в гранофирах выражены образованием серицита, хлорита, К-полевого шпата (второй генерации), альбита, кварца, пирита, флюорита, магнетита, ксенотима, монацита и др. Приведены хим. анализы гранофира и зеленого амфиболового сланца. Построенные фигуративно-вариационные и вариационные диаграммы позволяют подсчитать величины привноса и выноса различных компонентов, в соответствии с типом изменения. Колебания привноса равны (в *кг* на 0,01 $м^3$ породы): SiO_2 21,6—25,08, Fe_2O_3 0,08—0,19, CaO 0,13—0,38, CO_2 0,12—0,26; привнос соответственно для сильно измененной разности 3,48; 0,11; 0,07; 0,14. Колебания для выноса равны: Al_2O_3 1,95—0,48; FeO 1,12—0,78; MgO 0,3—0,24; K_2O 1,04—0,07 и 1,47; 0,18; 0,06; 0,97. Делается вывод о том, что изменение гранофирового штока в целом сопровождалось выносом Al_2O_3, Na_2O, FeO, MnO и привносом K_2O, MgO, SiO_2, CaO, H_2O, Fe_2O_3, F и редких рассеянных элементов в серицито-хлоритовой части, а также выносом Al_2O_3, K_2O, Na_2O, FeO, Fe_2O_3, MgO и привносом MnO, SiO_2, CaO, H_2O и F в окварцованной части пород. Появление альбита и оруденения сопровождалось частичным привносом Na_2O, K_2O, Fe, F и Ca.

В. Завьялов

57065. **Петротектоника и образование месторождений силикатных никелевых руд на южной окраине Сак-**

сонских Гранулитовых гор. Юбельт (Petrotektonik und Lagerstättenbildungen silikatischer Nickelerze am Südrand des Sächsischen Granulitgebirges. Jubelt Rudolf), Ber. Geol. Ges., 1957, 2, № 2, 71—92 (нем.)

Источником силикатных Ni-руд явились древние метасаксониты, превращенные в гранатовые и бронзитовые серпентиниты. Ni содержался в оливине, перешедшем затем в серпентин. Изменение происходило при выветривании в жарком климате карбона — нижней перми, с последующим участием токтонич. и магматич. процессов. Выделяются 4 фации в порядке последовательного изменения первоначальных пород: 1) «серая порода» — осветленные серпентиниты; 2) «зеленая порода» — мягкие и твердые Ni-хлориты; 3) «красная порода» — землистый, богатый Fe остаток; 4) «силикофиты» — окварцованные серпентиниты. Приведено 9 хим. анализов всех названных пород.

В. Юдича

57066. **К вопросу о минералогическом составе хромитовых руд Кемпирсайского месторождения. Зубаков С. М., Бабин П. Н., Кока П. А., Карлышев Б. Н., Полякова Т. П.**, Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, 1, 114—130

Для изучения фазового состава хромитовых руд применялись хим., минералогич. термографич. и рентгенографич. методы исследования. Установлено, что хромшпинелиды имеют переменный состав от центра к периферии: $(Mg, Fe^{2+})(Cr^{3+})_2O_4 \rightarrow (Mg, Fe^{2+})(Cr, Al^{3+})_2O_4 \rightarrow (Mg, Fe^{2+})(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4 \rightarrow Fe_2O_3$. Установлено присутствие таких минералов, как серпентин (хризотил), магнезит, кальцит, плагиоклаз, гидрогематит, гематит, оливин, кварц, халцедон, нонтронит, лимонит и гётит (в порядке убывания кол-ва). Гетерогенность состава хромитовых руд и неоднородность распределения примесей может существенно влиять на их технологич. свойства, что требует детального их изучения.

В. Кудряшова

57067. **К вопросу о парагенезисе и петрографии рудных жил в Годруше. Зрустек** (Příspěvek k paragenesi a petrografii rudních žil v Hodruši. Zrůstek Václav), Geol. práce. SAV, 1957, № 47, 157—194 (чешск.; рез. русск., нем.)

В районе старых серебряных рудников у села Годруш (Штиавницкие рудные горы) изучено 5 рудных жил, секущих преимущественно верхнетретичные вулканич. породы (гранодиориты, андезиты, дациты). Жилы образовались при пульсирующей деятельности гидротермальных р-ров. Порядок выделения минералов: кальцит — пирит — кварц I (начало кристаллизации) — сфалерит — халькопирит — галенит — бурнонит — кварц II (конец кристаллизации) — родохрозит. Другие рудные минералы: ковеллин, аргентит, пираргирит, прустит, стефанит, полибазит и пирсеит. Вторичные минералы: лимонит, гипс, эпсомит, кальцит, халцедон и малахит. Произведены полуколич. спектральные анализы руд и отдельных минералов — лимонита, родохрозита, пирита и стефанита, показавшие следующий комплекс элементов: Ag, Ca, Cu, Mn, Si, Zn, Al, Mg, Pb, Sb, As, Au, Ga, Cd, Ni, Sn, Sr, V, Be, Na, Ge, Bi, Ba, Ti и Hg. Приведены микрофотографии шлифов и аншлифов.

Г. Воробьев

57068. **Генезис стеатита в районе Мачакота, область Анантапурам, штат Андра. Рао** (Genesis of steatite in Mutchukota area, Anantapur district, Andhra state. Rao C. Borreswara), Quart. J. Geol., Mining and Metallurg. Soc. India, 1957, 29, № 1, 45—49 (англ.)

Приведены стратиграфия и петрография месторождения стеатита в альгонских известняках. Генезис месторождения включает следующие этапы: 1) интрузию долеритов в известняки с последующим увеличением т-ры и давления; 2) выделение из магмы летучих компонентов, содержащих SiO_2, MgO и пары H_2O; 3) образование тремолита, волластонита и кальцита в результате хим. взаимодействия летучих компонентов с известняками; 4) превращение тремолита в серпентин; 5) превращение серпентина в стеатит в результате добавления SiO_2 и H_2O. Приведено 7 полных и частных хим. анализов долеритов, известняков и приконтактовых разностей.

Р. Хмельницкий

57069. **Находка геокронита в рудах Екатерино-Благодатского месторождения. Кузнецов К. Ф., Вольфсон Ф. И.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, 1957, № 27, 397—405

Среди руд названного полиметаллич. месторождения в Восточном Забайкалье установлено широкое распространение минерала геокронита. По оптич. и кристаллографич. свойствам этот минерал почти не отличим от морданита и гитерманита. Приведены результаты рентгеноструктурного исследования трех образцов. Два хим. анализа дают следующие цифры (в %): Pb 73,61; 74,30; Sb 7,04; 8,13; As 3,71; 3,63; S 15,08; 13,24; Ag 0,5; 0,5; Tl 0,3; 0,5; Sn 0,08; 0,03; Cu 0,01; 0,05; Fe 0,018; 0,028. Спектральные анализы в 14 образцах обнаружили (в %): Ag 0,4—1,5 Tl 0,03—0,5; Sn 0,01—0,3; Cu 0,001—0,05. Геокронит выделяется в двух генерациях, отвечающих двум стадиям минералообразования: геокронито-галенитовой и кварцево-доломито-сульфоантимонитовой. В обоих случаях геокронит следует за галенитом и предшествует буланжериту. Образование его, вероятно, протекало в условиях повышенной конц-ии Pb и пониженной — Sb.

В. Кудряшова

57070. **Марганцовистый лейтенбергит из Мурамацу, префектура Нагасаки, Япония. Окамото, Сиродзу** (Okamoto Yohachiro, Shirozu Haruo), Кюсю дайгаку ригакубу киё, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1957, D5, № 4, 185—189 (англ.)

Небольшие марганцеворудные выделения находятся в кристаллич. сланцах п-ва Нисисоноги (префектура Нагасаки). Сланцы — кварцево-серицитовые с хлоритом, браунитом, пьемонтитом. Хим. состав светло-коричневого с розоватым оттенком хлорита (марганцовистого лейхтенбергита) в %: SiO_2 29,26, Al_2O_3 22,06, Fe_2O_3 1,05, MnO 0,69, MgO 34,08, H_2O+ 13,11, H_2O- 0,08, сумма 100,33; K_2O, Na_2O и TiO_2 не определялись, CaO и FeO не обнаружены. Кристаллохим. ф-ла: $(Mg_{4,72}Mn_{0,05}Fe^{3+}{}_{0,07}Al_{1,14})(Si_{2,72}Al_{1,28})O_{9,88}OH_{8,12}$. Размеры элементарной ячейки по данным рентгеноструктурного анализа: $b_0 = 9,21$, $c_0 = 14,18$ A, $\beta = 97,1°$. Получена дифференциальная термич. кривая и определены оптич. константы.

Г. Воробьев

57071. **К вопросу о происхождении гнейсов Атасуйского района (Центральный Казахстан). Вишневская И. И.**, Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1957, 31, 142—150

Детальные петрографич. исследования показали, что массивы гнейсов Атасуйского р-на представляют результат фельдшпатизации первично-осадочных хлорито-мусковитовых сланцев. Последние являются продуктом регионального метаморфизма. Процесс образования из них гнейсов носит вторичный метасоматич. характер и может быть рассмотрен как гранитизация. Хим. анализы фельдшпатизированного альбитового сланца, очкового гнейса и линзовидного полосчатого гнейса (в %) соответственно: SiO_2 72,36; 74,52; 74,42; TiO_2 0,19; 0,20; 0,19; Al_2O_3 13,57; 14,09; 13,79; Fe_2O_3 2,13; 0,85: 0,94; FeO 1,04; 0,70; 0,70; MnO 0,03; 0,01; 0,02; MgO 0,38; 0,36; 0,18; CaO 0,33; 0,89; 0,42; Na_2O 1,86; 2,75; 2,20; K_2O 6,27; 4,02; 5,57; H_2O+ 1,02; 1,02; 0,59; H_2O-, —; 0,008; 0,14; п. п. п. 0,47, 0,41; 0,72. Установлена пересыщенность гнейсов глиноземом и преобладание $K_2O > Na_2O$. Первое подтверждает первично-осадочное происхождение исходных сланцев.

В. Кудряшова

57072. **О присутствии фосфата уранила в гранулите Бретани.** Каплан (Sur la présence d'un phosphate d'uranyle dans une granulite de Bretagne. Kaplan Grégoire), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 7, 1066—1068 (франц.)

По данным хим., петрографич., гранулометрич., флуоресцентного и радиометрич. методов установлено, что повышенная радиоактивность гранулитов обусловлена поверхностными выделениями неизвестного фосфата уранила. Общее содержание U составит $2{,}3 \cdot 10^{-3}\%$. В. Лебедев

57073. **Биоморфозы из киммерийских слоев.** **Литвиненко А. У.**, Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1956, 53, 63—107

См. РЖХим, 1956, 77905.

57074. **Гластуффит из Линенберга близ Цистерсдорфа (Нижняя Австрия).** **Визенедер, Циркль** (Glastuffit von Linenberg bei Zistersdorf (Niederösterreich). Wieseneder H., Zirkl E. J.), Verhandl. Geol. Bundesanst., 1957, № 1—3, 136—145 (нем.)

Описано месторождение гластуффита — белой плотной пористой породы, состоящей на 2/3 из глинистых минералов, стекла, кварца, полевого шпата и мусковита. В шлифах обнаружено большое кол-во остатков морских диатомей. С помощью дифференциального термич. анализа установлено, что на породу приходится 10—15% монтмориллонита. Хим. состав (в %): SiO_2 67,50, TiO_2 0,07, Al_2O_3 16,43, Fe_2O_3 1,76, FeO 0,38, MnO 0,03, MgO 1,83, CaO 1,57, Na_2O 1,21, K_2O 2,48, H_2O+ (105—1000°) 6,72, сумма 99,98. Обсуждены вопросы генезиса туффитов. Р. Хмельницкий

57075. **Текстуры подсоленосного ангидрита в предгорьях Гарца и их стратиграфическое и фациальное значение.** **Хойнинген-Хюне** (Die Texturen der subsalinaren Anhydrite im Harzvorland und ihre stratigraphische und fazielle Bedeutung. Hoyningen-Huene Ewald v. Geologie, 1957, **6**, Beih. № 18, 47 S., ill.) (нем.)

Автор дает детальную схему стратиграфии подсоленосных ангидритов нижнего цехштейна, охватывающую различные фациальные разновидности. На основании этой схемы и анализа текстур пород стало возможным объяснение генезиса и палеогеографич. условий образования ангидрита. Цехштейновое море являлось мелкой шельфовой областью (глубины $\leqslant$ 20 *м*), условия седиментации в которой отвечали аридной соленой лагуне, хотя связь с открытым морем еще не была потеряна. В. Юдина

57076. **О характере и минералогическом составе терригенной части нижнеакчагыльских отложений Вятско-Камского края.** **Дистанов У. Г., Кирсанов Н. В.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. геол. н., 1957, № 6, 141—149

57077. **Ангидрито-гипсовые месторождения в районе Спишской Новой Веси.** **Огурчак** (Anhydrito-sadrovcové ložiská pri Spišskej Novej Vsi. Ogurčák Štefan), Geol. práce. SAV. Zprávy, 1957, № 11, 109—115 (словацк.)

57078. **Отложение и метаморфизм месторождения железа Диэлетта (Манш).** **Кайер, Краут** (Sédimentation et métamorphisme dans le gisement de fer de Diélette. (Manche). Caillère Simonne, Kraut François), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2349—2351 (франц.)

Месторождение имеет осадочное происхождение и образовалось в результате отложения SiO_2, $CaCO_3$ и окислов Fe в виде магнетита и гематита. При процессе метаморфизма магма воздействовала на карбонатные породы с образованием ряда контактовых минералов, но образовавшиеся минералы содержат лишь незначительное кол-во Fe, следовательно, окислы Fe не подвергались воздействию метаморфизма, а были отложены непосредственно в виде магнетита и гематита. М. Красинцева

57079. **Образование марганцевых руд в юрских аммонитовых морях.** **Ковач** (Manganerzausscheidung in den jurassischen Ammonitenmeeren. Kovács L.), Bányamérn. és földmérömérn. karok közl. Müsz. egyet. karok, Sopron, 1956, **19**, 249—256 (нем.; рез. русск., англ.)

Обсуждается способ образования скоплений пиролюзита в пестрых цефалоподовых известняках среднего лейаса в горах Северного Бакони (Венгрия). Пиролюзит приурочен исключительно к остаткам аммонитов, он пропитывает их внутренние ядра или образует корочки на поверхности сохранившихся раковин. Автор считает, что между образованием пиролюзита и разложением животного тела существовала тесная связь. При разложении органич. в-ва выделялся NH_3, переходивший в NH_4OH, который осаждал из р-ра $Mn(OH)_2$ по р-ции $2NH_4OH + MnR^{2-} = Mn(OH)_2 + (NH_4)_2R^{2-}$, с дальнейшим окислением в $Mn(OH)_4$. Определяющим для этой р-ции является pH морской воды, так как ионы Mn в гидроксильной форме остаются в р-ре до pH 8,3, и их осаждение происходит в основной среде. NH_4OH повышает pH до величины, достаточной для осаждения Mn. Степень диссоциации NH_4OH низка, но равновесие нарушается благодаря связыванию ионов (OH); это влечет за собой диссоциацию новых молекул и обусловливает продолжительность осаждения Mn. Одновременно осаждение Mn нарушает равновесие растворенных соединений. В месте осаждения конц-ия убывает, что влечет за собой диффузию из более обогащенных районов. При дальнейшем диагенезе $Mn(OH)_4$, дегидратируясь, переходит в MnO_2. В. Юдина

57689. **Марганцевые руды Малых Карпат.** **Полак** (Mangánové rudy Malých Karpát. Polák Stanislav), Geol. práce. SAV, 1957, № 47, 37—84 (словацк.; рез. русск., нем.)

Произведено геологич. и хим. изучение Mn-руд в двух районах: Боринка и Червеный Домчек. Вмещающие породы — лейасовые тонкослоистые мергелистые сланцы. Сингенетичное оруденение имеет форму пластов и вытянутых линз неизвестного минералогич. состава. Представлены 9 геологич. карт и разрезов и результаты 35 неполных хим., 2 полных хим. и 13 полуколич. спектральных анализов. Всего обнаружено 37 хим. элементов: Si, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, C, S, K, H, O, Ag, As, Co, Cu, Na, Ni, Zn, B, Pb, Ba, Cr, Ga, Mo, Sn, Sr, Ti, V, Cd, Au, P, Ge, Sb, Zr, Hg, Li и Rb. Руды возникли путем биологич. концентрирования Mn и Fe из р-ров, поступавших с суши в прибрежную зону лейасового моря. Конечный минералогич. состав (предположительно манганитовый, с переходом в пиролюзитовый и карбонатный) обусловлен действием диагенетич. процессов. Г. Воробьев

57081. **К геохимии вторичных сульфатов. III. Сульфаты из Дубника близ Прешова [Чехословакия].** **Дубанский** (Beitrag zur Kenntnis der Geochemie der sekundären Sulfate. III. Sulfate aus Dubník bei Prešov. Dabanský A.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 515—531 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 74233.

57082. **Современные методы исследования глин.** **Маккензи** (Modern methods for studying clays. Mackenzie Robert C.), Agrochimica, 1957, **1**, № 4, 305—307 (англ.; рез. франц., нем., исп., итал.)

Обзор. Библ. 51 назв. Г. Воробьев

57083. **Литолого-химическая характеристика глин и цикличность майкопской свиты района Тертер (Мир-Башир).** **Сеидов А. Г.**, Докл. АН АзербССР, 1955, **11**, № 11, 783—786 (рез. азерб.)

На основании литолого-хим. данных глины майкопской свиты расчленены на 2 горизонта мощностью 800 *м* каждый. Хим. состав верхнего и нижнего горизонтов соответственно (в %): TiO_2 до 0,14; —; Al_2O_3 7,0—16,0; 5,0—11,0; Fe_2O_3 3,0—7,0; 3,0—6,5; $MgCO_3$ 2,0—6,0; 2,0—12,0; $CaCO_3$ —; 1,0—33,8; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до 5,0; до 0,96; pH суспензии глин 6,2—7,8 при больших положительных значениях Eh и 6,1—8,7 при небольших положительных значениях Eh. Изменение геохим. условий седиментации заметно в хим. составе глин, что дает возможность расчленить разрез на 6 циклов (по 3 в каждом горизонте). В целом условия седиментации нижнего горизонта носили слабощел. и щелочно-восстановительный характер: накапливались гомог. карбонатные осадки с органич. пигментом в мелководной зоне бассейна. Геохим. режим верхнего горизонта слабощел., местами кислый, причем значение Eh сильно увеличивается. Т. Ионас

57084. **Генезис горючих ископаемых и их основные свойства. Панов Н. И.,** Тр. Моск. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1958, вып. 89, 155—217

В свете предложенной теории неавтономного преобразования органич. массы исследованы основные характеристики горючих в-в. Обобщение этих характеристик приводит к выводу, что данная теория дает возможность установить общее направление процесса преобразования и позволяет судить о вероятности того или иного генетич. перехода. Все твердые в-ва являются результатом преобразования массы растительного материала; их свойства определяются в основном направлением и глубиной процесса. Различие в хим. составе и физ.-хим свойствах сланцев, нефтей и углей обусловлено лишь различием в процессе преобразования исходной растительной массы: после фазы остудневания исходного растительного материала, в зависимости от конкретных биохим. и геологич. условий, студень подвергался либо процессу пептизации, давая жидкие в-ва (кероген сланцев, нефти), либо процессу коагуляции, давая твердые в-ва. Преобразование исходного растительного материала сопровождалось, в зависимости от направленности и глубины колл.-хим. и биохим. процессов, изменением тонкой структуры в-ва. Р. Хмельницкий

57085. **Фации и типы угленакопления в угленосных отложениях Донбасса. Коперина В. В.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 1, 12—25

На основании литературных данных рассмотрен фациальный состав пород, слагающих угленосную толщу Донбасса. Сделан вывод, что смена фаций в разрезе может быть объяснена не колебательными движениями, а изменением соотношения между скоростями погружения и накопления осадков. Установлены 2 типа угленакопления: 1) угленакопление на плоском морском побережье, защищенном барами и 2) угленакопление в дельтовой области с мигрирующим речным устьем. Р. Хмельницкий

57086. **Оценка перспектив нефте-газоносности Русской платформы по гидрохимическим показателям. Гатальский М. А.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 111, 120—147

Приведены многочисленные гидрохим. данные, полученные при испытании опорных скважин на Русской платформе и в смежных районах, а также ряд гидрохим. профилей, позволяющих рассмотреть перспективность отдельных регионов и дать сводную оценку перспектив газонефтеносности по всей территории платформы. Основными гидрохим. показателями вод являются: минерализация; отношение rNa/rCl; сульфатность $rSO_4 \cdot 100/rCl$; кол-во SO_4, J, Br и хлоридов щел. земель, а также кол-во углеводородов (метана) в растворенных газах. Автор выделяет четыре основных района: 1) Центральная часть Татарского свода (Котельнич, Голюшурма, Казань, Глазов, Ижевск), где перспективны девонские отложения; 2) вост. и ю.-в. краевые зоны Русской платформы, ю.-в. часть Татарского свода вплоть до вост. склона Токмовского свода; перспективны отложения девона и карбона: 3) территории бесперспективные, куда входят центральная и с.-з. части Русской платформы, а также Токмовский свод; 4) малоизученные регионы — Мезенская и ю.-з. части Польско-Литовской впадины. Л. Флерова

57087. **Некоторые вопросы геохимии ферганских нефтей. Нугманов А. Х.,** УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Геол. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. геол., 1957, № 4, 57—64 (рез. узб.)

Приведены результаты определения уд. веса, содержания серы, акцизных смол, асфальтенов и микроэлементов в 36 образцах нефти. Спектральный анализ обнаружил 26 элементов, из них постоянно присутствуют: Al, Si, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, Fe, V, Ni, Cr, Mn, Ti, Cu, Zn, Sn, Pb, Ag; спорадически встречаются Mo, Co, Ga, La, Be, Th, K и Sb. Содержание микроэлементов, генетически связанных с нефтью (в % к нефти): V $0,1—6,1 \cdot 10^{-4}$, Ni $0,5—20,4 \cdot 10^{-4}$, Co до $9,2 \cdot 10^{-6}$, Cu $0,01—5,1 \cdot 10^{-5}$, Mo до $4,27 \cdot 10^{-6}$, Cr $0,1—20,4 \cdot 10^{-6}$, Zn $0,05—2,85 \cdot 10^{-4}$, Pb $0,13—4,75 \cdot 10^{-4}$. По этим вариациям нефти ряда пластов ферганской депрессии делятся на 3 группы: 1) юго-западную, 2) юго-восточную, 3) северную. Во всех месторождениях нефть разных пластов палеогена и мела довольно четко различаются по содержанию микроэлементов, причем первые обладают повышенным, а вторые пониженным их содержанием. Аналогичные различия проводятся по составу исходной органики и процессам ее преобразования. Р. Хмельницкий

57088. **К вопросу о происхождении нефти и формировании нефтяных залежей [Ферганы]. Симаков С. Н., Клейнберг В. Г.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 110, 556—574

57089. **Перспективы поисков нефти и газа в третичных и меловых отложениях [в Фергане]. Клейнберг В. Г., Симаков С. Н.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 110, 575—592

57090. **Изменение свойств ферганских нефтей в зависимости от условий их залегания. Воробьев А. А.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 110, 414—463

57091. **К вопросу о стабильности карбонатной системы в природных водах. Алекин О. А., Моричева Н. П.,** Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 1030—1033

В природных водах часто наблюдается значительное пересыщение по отношению к $CaCO_3$ и замедленность выпадения последнего. Причиной этого является, по-видимому, очень малая конц-ия ионов CO_3^{2-}, а также присутствие в-в, способных адсорбироваться на мельчайших кристаллах $CaCO_3$ в момент их образования, чем затрудняется их дальнейший рост. К в-вам, замедляющим выпадение $CaCO_3$, относятся органич. в-ва, напр., гумусовые в-ва растительного перегноя и пептон, при наличии которых скорость появления осадка обратно пропорциональна их конц-ии в р-ре. При добавлении небольшого кол-ва ионов Cu^{2+} стабилизирующая роль органич. в-в резко падает и может быть совсем устранена. Ортофосфорная и ортокремневая к-ты стабилизирующего влияния на пересыщ. р-ры $CaCO_3$ в природных водах не оказывают: первая — вследствие очень малой конц-ии, вторая — из-за ничтожной диссоциированности при обычных pH. В. Коншин

57092. **К вопросу о химическом составе пластовых вод верхов сабунчинской свиты продуктивной толщи Апшеронского полуострова. Тамразян Г. П.,**

Мə'рузəлəр. АзəрбССР Элмлəр Акад., Докл. АН АзербССР, 1958, 14, № 1, 45—49 (рез. азерб.)

Рассматривается изменение хим. состава верхних (II и III) горизонтов сабунчинской свиты продуктивной толщи Апшерона. В водах II горизонта содержание (*мг-экв*) Cl (195—260), Na + K (150—220), Mg (9—33) и минерализация слабо изменяются по площади Апшеронского п-ва, причем наибольшее кол-во этих компонентов приурочивается к полосе Балаханы — Сабунчи — Романы — Кала. Содержание ионов HCO_3 (от 0,1 до 1,8) уменьшается в юго-восточном направлении, содержание Ca (от 2 до 43), наоборот, увеличивается в этом направлении. В общем в восточном направлении возрастает и кол-во SO_4 (0,1—0,5). В водах III горизонта содержание Cl (176—235) слабо возрастает в восточном направлении, содержание HCO_3 (0—1,8) уменьшается в том же направлении. Кол-во Ca (7,24—30) и Mg (10—28) увеличивается к юго-востоку и юго-западу от Балаханы — Сабунчи — Романинского р-на. Наибольшим содержанием CO_4 (0,2—1,6) отличаются воды Бибиэйбата. Содержание Na + K (154—191) меняется значительно, наименьшие значения приурочиваются к южным р-нам п-ва.

Л. Матвеева

57093. **Петрографическое изучение некоторых илов, драгированных в открытом море около Тигзирта (1954) и около Кастильоне (1955) [Алжир]. Дюран** (Etude pétrographique de quelques vases draguées au large de Tighzirt (1954) et au large de Castiglione (1955). Durand J. H.), Bull. trav. Stat. aquic et pêche Castiglione, 1956 (1957), № 8, 41—56 (франц.)

Петрографическое изучение показало, что содержание в них глинистых частиц увеличивается вместе с глубиной. Кол-во растворимых солей также увеличивается по мере углубления, а содержание карбонатов в илах уменьшается с глубиной, что по-видимому, связано с диссоциацией карбонатов вследствие увеличивающегося давления (на глубине 700 *м* 70 *кг/см²*). По характеру глинистых минералов наиболее часто встречаются каолино-иллистовые смеси.

В. Красинцева

57094. **Химическое изучение океана. LI, LII, LIII. Химическое изучение осадков шельфа. 7. О химическом составе осадков шельфа вдоль морского побережья префектур Исикава и Тояма. 8. О химическом составе осадков шельфа вдоль морского побережья префектуры Аити. 9. О химическом составе осадков шельфа вдоль морского побережья префектур Ниигата, Ямагата и Акита. Исибаси, Уэда** (Chemical studies on the ocean. LI, LII, LIII. Chemical studies of the shallow-water deposits. 7. On the chemical constituents of the shallow-water deposits along the sea-coasts of Ishikawa and Toyama Prefectures. 8. On the chemical constituents of the shallow-water deposits along the sea-coast of Aichi Prefecture. 9. On the chemical constituents of the shallow-water deposits along the sea-coasts of Niigata, Yamagata and Akita Prefectures. Ishibashi Masayoshi, Ueda Shunzō), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1956, 34, № 3, 117—121, 122—126; 127—131 (англ.)

57095. **Суточные колебания содержания кислорода и величины окисляемости воды Азовского моря по летним наблюдениям 1955 года. Дацко В. Г., Семенов А. Д.**, Гидрохим. материалы, 1957, 27 3—9

Летом 1955 г. приращение содержания O_2 в водн. толще Азовского моря от утреннего минимума до послеполуденного максимума значительно ниже, чем в июле 1954 г. При этом в августе по сравнению с июлем 1955 г. это приращение значительно более высокое. При сравнении с величинами, найденными в период до зарегулирования р. Дона, величины приращения содержания O_2, полученные в 1955 г., являются более низкими и распределены более равномерно по вертикали. Перманганатная окисляемость в нейтр. среде по сравнению с 1937 г. несколько уменьшилась, однако близка к наблюдавшейся в 1950 и 1951 гг.

В. Коншин

57096. **Изучение минеральных озер Прикаспийской низменности. Руденко Е. И.**, Тр. Астраханск. мед. ин-та 1957, 13, 61—85

Краткий историч. очерк исследований Астраханских соляных озер, в особенности проведенных кафедрой химии Астраханского мединститута и посвященных изучению равновесий в озерных рассолах, путей переработки озерных солей на промышленно важные соединения, физ.-хим. свойств иловых отложений и процесса метаморфизации рапы в результате адсорбционных явлений, накопления в илах соляных озер тяжелой воды, возможности использования илов в целях грязелечения, окраски грязей, образования двух типов полигональной отдельности и происхождения Бэровских бугров.

В. Коншин

57097. **Об ожидаемой минерализации воды Пролетарского водохранилища. Кривенцов М. И.**, Гидрохим. материалы, 1957, 27, 82—95

При существующих условиях оводнения Пролетарского водохранилища (ПВ) минерализация его зап. части будет оставаться такой же, как в настоящее время (0,4—0,9, иногда 1,5 *г/л*), минерализация же вост. части будет возрастать примерно на 0,6 *г/л* ежегодно. При подаче в ПВ из Цимлянского водохранилища 748—1123 млн. *м³* воды в год и сбросе из него 368 млн. *м³* воды в Веселовское водохранилище (ВВ) засоления и опреснения ПВ происходить не будет. При подаче воды из Цимлянского водохранилища 791—1166 млн. *м³* в год и с востока (Чограйское водохранилище, р. Калаус) 323 млн. *м³* и сбросе в ВВ 921 млн. *м³* будет происходить постепенное опреснение воды вост. части ПВ (за 6 лет. с 15,1 до 4,4 *г/л*). При применении 2-го и 3-го вариантов оводнения ПВ увеличится минерализация воды ВВ до 4—6 *г/л*, что сделает эту воду непригодной для орошения. Повышение минерализации воды ВВ может произойти и в результате ввода Пролетарской оросительной системы.

В. Коншин

57098. **Определение интенсивности бактериального восстановления сульфатов в грунтах Горьковского водохранилища с применением S^{35}. Соколова Г. А., Сорокин Ю. И.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 404—406

Изучалась интенсивность процесса сульфатредукции в свежеосажденных илах Горьковского водохранилища по изотопному методу, заключавшемуся в прибавлении в ил сульфатов, меченных по сере, отгонке образовавшегося H_2S и определении в нем радиоактивности S^{35}. Результаты анализов показывают, что за счет сульфатредукции в свежеосажденных илах образуется за сутки 1,4—0,8 *мг/л* H_2S, т. е. в десятки раз больше, чем в водоемах с большим содержанием сульфатов. Кол-во десульфирующих бактерий непостоянно и иногда доходит до 1800 тыс. в 1 *г* ила. Илы Горьковского водохранилища содержат 50—80 *мг/л* H_2S и 32—135 *мг/л* SO_4^{2-}. При высеве из грунтов на питательную среду во всех случаях наблюдалось развитие тионовых бактерий, указывающее на постоянную регенерацию сульфатов за счет их деятельности.

В. Коншин

57099. **Гидрохимическая характеристика р. Немана в районе строительства Каунасской ГЭС. Лунецкас А. М.**, Гидрохим. материалы, 1957, 27, 73—81

Минерализация р. Немана в районе строительства Каунасской ГЭС 200—300 *мг/л*. Содержание (в *мг/л*):

Ca^{2+} 30,5—67,2, Mg^{2+} 7,2—14,9, Na^{+} 2,9—19,7 K^{+} 2,4—9,7, HCO_3^{-} 122—292,8, SO_4^{2-} 6,8—27,8, Cl^{-} 7,1—14,2. CO_3^{2-} обнаружен только в мае — октябре в кол-вах, не превышающих 12 *мг/л*. По классификации Алекина вода относится к гидрокарбонатному классу, подгруппе кальция, II и III типам. Биогенных элементов мало, NH_3 — следы, NO_2^{-} 0—0,2, NO_3^{-} 0—0,3 *мг/л*; летом и осенью эти соединения отсутствуют; Fe 0—0,9, SiO_2 до 19,2, CO_2 —22 *мг/л*, окисляемость 4—15 *мг* O_2 на 1 *л*, pH 7,2—8,4, общая жесткость 2,11—4,58 *мг-экв*, цветность воды 10—70°. Данные по гидрохим. стоку Немана показывают, что в марте — декабре 1953 г. он составлял ~ 2 млн. *т*. По отношению к бетону вода Немана в общем неагрессивна, но в период паводка слабо агрессивна к портландцементному бетону. Вследствие большей проточности будущего Каунасского водохранилища его гидрохим. режим не будет существенно отличаться от режима реки.
В. Коншин

57100. Исследования содержания кислорода подо льдом. Мюллер (Untersuchungen der Sauerstoffverhältnisse unter Eis. Müller Horst), Z. Fischerei, 1957, 6, № 1—7, 315—322 (нем.)

Определения растворенного O_2 в озерах подо льдом, покрытым снегом, с одной стороны, и свободным от снега, с другой, показали, что содержание O_2 во втором случае больше вследствие фотосинтеза, вызываемого проникающими через лед лучами. Так, в оз. Шторковер-Зе 1 марта 1955 г. на горизонтах 1, 2 и 3 *м* подо льдом со снегом O_2 было соответственно 13,1; 11,4 и 8,2 *мг/л*, а там где лед был очищен от снега, 14,5; 12,8 и 11,2 *мг/л*. В оз. Хоссевицер-Зе с 25 февраля по 7 марта 1955 г. в месте, где лед был очищен от снега, содержание O_2 поднялось с 3,7 до 5,9 *мг/л*, а подо льдом со снегом оно за тот же срок несколько понизилось. Аналогичное явление в это же время наблюдалось и в оз. Кюхензе. За период 15—26 февраля 1956 г. в оз. Кюхензе подо льдом без снега кол-во O_2 уменьшилось с 10,8 только до 8,7 *мг/л*, а подо льдом со снегом с 10,5 до 1,1 *мг/л*. Очистку некоторой площади льда на озере от снега автора предлагает как эффективную меру борьбы с заморами.
В. Коншин

57101. К вопросу изучения ирригационных вод. II. Влияние ирригационных вод на характер культивированных почв. Джованнини, Боттаро (Contributo alla conoscenza delle acque di irrigazione. Nota II. L' influenza delle asque d'irrigazione sulle caratteristiche del suolo sotto coltura. Giovannini E., Bottaro H.), Agric ital., 1957, 57, № 10, 428—450 (итал., рез. франц.)

Авторы, изучая влияние ирригационных вод, приводят детальные характеристики некоторых культивированных почв. Статистич. обработка эксперим. данных, полученных в течение 1-го года наблюдений относительно содержания в почвах $CaCO_3$, растворимых солей, «процента растворимого Na», «степени насыщенности водой», показывает, что ирригационные воды воздействуют различным образом на почвы различного характера. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 46332.
В. Красинцева

57102. Анализ лечебных грязей в Санта — Венера (Ачиреале, Сицилия). Андризано, Аморетти, Артузи (Analisi del fango termale di S. Venera (Acireale). Andrisano R., Amoretti L., Artusi G. C.), Chimica, 1957, 33, № 11, 433—436 (итал.)

Грязь (I) имеет вид однородной, илистой, вязкой пасты свинцово-серого цвета, изменяющегося на воздухе в цвет ржавчины, с слабым запахом H_2S; pH 7,98; уд. в. 2,4750; уд. теплота 0,65. После высушивания на воздухе I поглощает воду в кол-ве 56,43% от собственного веса. Способность поглощения связана с гидратацией колл. фракции. После нагревания I охлаждается медленно: для снижения т-ры от 48 до 38° требуется 2 часа. Для анализа I высушивали на воздухе и превращали в мелкий порошок (900 меш в 1 *см*²). Анализ I (%): Na_2O 1,9100; K_2O 1,0700; Li_2O 0,00019; CaO 7,1100; SrO 0,00036; MgO 2,8500; MnO следы; Fe_2O_3 7,0500; Al_2O_3 13,4500; Cl, Br, J 0,2827; S(H_2S) 0,0035; S свободная 0,0200: SO_3 0,6500; CO_2 5,6000; SiO_2 50,2200; H_3BO_3 0,00172; влажность 4,0300; органич. в-во и связанная H_2O 5,7460. I содержит 76,46% глинистых в-в, растворимых в CH_3COOH и HCl. Для определения ионов, адсорбированных I из воды, высушенный на воздухе образец взвешивали и при нагревании подвергали экстракции водой, которую анализировали на содержание ионов. Анализ воды (%): Na^{+} 0,44800; K^{+} 0,05105; Li^{+} 0,00019; Ca^{2+} 0,03693; Sr^{2+} 0,00036; Mg^{2+} 0,00691; Fe^{3+} 0,01968; Al^{3+} 0,00911; Cl^{-} 0,24122; Br^{-} 0,0032; J^{-} 0,00009; SO_4^{2-} 0,36430. Ионы, H_2S и свободная S придают I целебные свойства. Практически постоянный термич. градиент обеспечивает ассимиляцию адсорбированных элементов. Эти свойства и состав делают I пригодной для терапевтич. применения.
Н. Халатова

57103 К. Гидротермальный рудный комплекс северо-восточной части Малого Кавказа. Минералогия и геохимия. Эфендиев Г. Х. Баку, АН АзербССР, 1957, 344 стр., илл., 18 р. 60 к.

57104 К. Вопросы геологии урана. [Атомная энергия, 1957, Прилож. № 6]. М., Атомиздат, 1957, 160 стр., илл., 9 руб.

57105 Д. Геолого-петрографическая характеристика и генезис огнеупорных глин Зейско-Буреинской депрессии. Финько В. И. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии, АН СССР, М., 1958

См. также: Физ.-хим. методы анализа минералов 56509, 56510. Структура, состав и св-ва минералов 56513, 56520, 56521, 57145, 57146. Состав и св-ва руд и пород 57159, 57167, 57171, 57182, 57187, 57215, 57216, 57945. Распределение элементов в природных объектах 58178

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

57106. Статистика в химическом анализе I. Обнаружение систематических и грубых ошибок и интерпретация случайных ошибок для весового и титраметрических методов. Готшальк, Демель (Statistik in der chemischen Analyse. I. Die Aufdeckung systematischer und grober Fehler und die Bedeutung zufälliger Fehler im Rahmen gravimetrischer und titrimetrischer Analysenverfahren. Gottschalk G., Dehmel P.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 2, 81—94 (нем.)

Дается классификация аналитич. ошибок. Рассматриваются возможные причины появления системати-

ошибок в весовом и титриметрич. методах. Для исключения систематич. ошибок находят линейную связь между надежно установленными содержаниями в-ва в пробе и результатами определений, полученными с помощью изучаемого метода. Параметры этого ур-ния, определенные методом наименьших квадратов, дают возможность ввести 2 поправки: 1) исключающую постоянную ошибку, не зависящую от конц-ии анализируемого вещества; 2) исключающую ошибки, изменяющиеся пропорционально определяемой конц-ии. Статистич. значимость поправок оценивается с помощью t-критерия. Случайная ошибка определяется как величина, характеризующаяся отклонением исправленных значений от надежно установленных значений содержания в-в в пробе. В. Налимов

57107. **Расчет ошибок в аналитической химии. II. Систематические ошибки Дёрфель** (Fehlerrechnung in der analytischen Chemie. II. Die systematischen Fehler Doerffel Klaus), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 4, 241—248 (нем.)

Систематические ошибки могут быть разделены на 2 категории: постоянные ошибки (I), величина которых не зависит от конц-ии определяемого в-ва, и переменные ошибки (II), величина которых изменяется с изменением конц-ии в-ва. Показано, что обе категории ошибок могут быть определены без применения стандартных образцов, или каких-нибудь других проб с известным содержанием. Из простых алгебраич. соображений следует, что I может быть определена, если проба неизвестного состава анализируется из двух параллельных определений и навески берутся различной величины (обычно 1 : 2). Для оценки II делают 2 параллельных определения, причем к одному из них добавляют определенное кол-во анализируемого в-ва. Для подсчета указанных ошибок можно использовать текущие анализы. В этом случае одну половину проб используют для определения I, другую — для определения II. Для оценки статистич. значимости полученных результатов применяется t-критерий. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 10946. В. Налимов

57108. **Использование прежних результатов количественного химического анализа для оценки неизвестной дисперсии σ^2. Котлярский** (Wykorzystywanie dawnych wyników analizy chemicznej ilościowej przy szacowaniu nieznanej wariancji σ^2 w populacji tych wyników. Kotlarski I.), Narmalizacja, 1957, 25, № 7—8, 342—343 (польск.)

Показано, что при определении дисперсии σ^2, характеризующей воспроизводимость анализа, вместо того чтобы производить повторный многократный анализ одной и той же пробы, можно воспользоваться результатами предыдущих определений различных по составу проб, если только они были выполнены не менее чем из двух параллельных навесок (число параллельных определений, по которым сдавались анализы, может быть неодинаковым). Для оценки доверительных пределов при определении σ^2 применен χ^2-критерий. Сравнение двух значений σ^2 производится при помощи F-критерия. В. Налимов

57109. **Пример применения статистических методов для приемки вещества с определенной степенью чистоты. Филипп** (Exemple d'application des méthodes statistiques à la réception d'une substance de pureté déterminée. Philippe J.), J. Soc. statist. Paris, 1957, 98, № 4—6, 147—151 (франц.)

На примере приемки контрольной лабораторией сульфата дигидрострептомицина (I) на одном из фармацевтич. з-дов показана значимость статистич. методов при оценке активности I. Для определения средней погрешности достаточно выполнить по 2 анализа для каждой партии и вычислить d — разность между полученными результатами; для n-партий $S = \sqrt{\Sigma d^2/2n}$. Показано, что, пользуясь методами математич. статистики, можно установить нижний предел для маркировочного анализа и необходимое число параллельных определений; исходя из заранее заданных вероятностей, можно пропустить некондиционный и забраковать кондиционный продукты. Т. Леви

57110. **Забуференные окислительно-восстановительные системы. Количественная оценка окислительно-восстановительной буферной емкости и ее связь с выполнимостью окислительно-восстановительного титрования. Найтингейл** (Poised oxidation-redduction systems. A quantitative evaluation of redox poising capacity and its relation to the feasibility of redox titrations. Nightingale E. R., Jr), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 267—272 (англ.)

В работе дается метаматич. трактовка эффективности буферного действия окислительно-восстановительных пар по отношению к добавкам восстановителя (R). Определяемая величиной коэф. $\varrho = dC_R/dE$ (C_R — конц-ия R, необходимая для изменения потенциала E на 1) окислительно-восстановительная буферная емкость зависит от стехиометрич. конц-ии компонентов окислительно-восстановительной пары, числа участвующих в окислении-восстановлении электронов и разности E между р-ром формальным электродным потенциалом пары. Выводится математич. ур-ние для коэф. ϱ, дифференцированием которого получено условие для определения максимума или минимума кривой $\varrho = f(E)$. Для пар, реагирующих с переносом 1 или 2 электронов, определяется наименьшая разность между формальным потенциалом пары и R, при которой удается установить конечную точку титрования. Для характеристики четкости определения конца титрования вычисляется коэф. $\eta = C_S/p$, где C_S — стехиометрич. конц-ия R, необходимая для достижения точки эквивалентности. Особо рассматривается случай восстановления р-рителя сильными восстановителями и влияние конц-ии водородных ионов на буферную емкость окислительно-восстановительных систем. Н. Полянский

57111. **Значение температуры в титриметрическом анализе. Лю Гын Дон,** Чосон якхак, 1957, № 3, 11—13 (кор.)

57112. **Дифференциальное термометрическое титрование. Зенчельский, Сегатто** (Derivative thermometric titrations. Zenchelsky S. T., Segatto P. R.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1856—1858 (англ.)

Кривые простого термометрич. титрования (ТТ), напоминающие кривые кондуктометрич. титрования, зачастую не имеют четких изломов, что затрудняет точное определение точки эквивалентности (ТЭ). Применение дифференциального ТТ повышает точность определения ТЭ. В предлагаемом дифференциальном методе ТТ изменения т-ры в титруемой системе с помощью мостика термосопротивлений преобразуются в изменения напряжения. С целью усиления импульсы тока поступают на самобалансирующий потенциометр, соединенный с механич. усилителем. Последний соединяется с емкостно-омич. фильтром, который понижает статистич. флуктуации импульсов. С применением спец. фильтра, схема которого приводится, самописец регистрирует дифференциальные кривые ТТ едкого натра 0,25—0,50 н. р-ром HCl. Средняя относительная погрешность определения составляет соответственно 0,4 и 0,2%. Н. Полянский

57113. **Применение органических производных в титриметрическом анализе. III. Титрование при по-**

мощи меркаптобензтиазола. Чигалик, Кудрновская-Павликова (Verwendung von organischen Schwefelderivaten in der Massanalyse. III. Titrationen mit Mercaptobenzthiazol. Čihalík J., Kudrnovská-Pavlíková E.), Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 265—271 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 10952.

57114. Титрование этилендиаминтетрауксусной кислотой. Природа и методы определения конечной точки. III. Барнард, Брод, Флашка (The EDTA titration: nature and methods of end point detection. III. Barnard A. J., Jr, Broad W. C., Flaschka H.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 2, 46—56 (англ.)

Продолжение обзора визуальных методов определения конечной точки при титровании этилендиаментетрауксусной к-той и используемых индикаторов. Библ. 109 назв. Часть II см. РЖХим, 1957, 71898.

Н. Чудинова

57115. Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XXXIII. Основные вещества в комплексонометрии. Вржештял, Гавирж, Брандштетр, Котрлы (Komplexometrické titrace (chelatometrie) XXXIII. Základní látky v chelatometrii. Vřešťál Jan, Havíř Josef, Brandštetr Jiří, Kotrlý Stanislav), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2023—2031 (чешск.)

Изучен ряд неорганич. и органич. соединений как основные в-ва для определения титра р-ров этилендиаминтетрауксусной к-ты (I). Титрование исследуемых в-в р-рами I проводили обычными методами. Каждое из в-в титровали 5—7 раз и результаты подвергли статистич. обработке. Исследованные препараты разделяются на следующие группы: 1) металлы и их окислы, 2) безводн. неорганич. соли, 3) неорганич. соли с кристаллизационной водой, 4) органич. комплексные соединения металлов, 5) динатриевая соль I. Из в-в первой группы Cu, Ni, Zn и также ZnO имеют низкий эквивалентный вес; более пригодны металлич. Cd, Bi, а также PbO. Вся первая группа исходных в-в трудно поддается контролю чистоты. Из 2-й группы в-в вполне пригодны $Pb(NO_3)_2$ и $PbCl_2$. Соединения 3-й группы ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(JO_3)_2 \cdot H_2O$) не пригодны как исходные в-ва несмотря на их высокий эквивалентный вес, так как содержание кристаллизационной воды у них не постоянно. Более пригодны в-ва 4-й группы (Cd- и Zn-дипиридилроданиды, Cd-антранилат), но контроль их состава затруднен; комплексы с пиридином могут терять часть пиридина при повышенных т-рах. Применение Na_2-соли I также осложняется ввиду трудностей очистки продажных препаратов и также гигроскопичности безводн. соединения; получение дигидрата I требует много времени. Чистоту Na_2-соли I контролируют только титрованием. Из всех исследованных в-в в качестве комплексометрич. эталона наиболее пригоден $PbCl_2$, малая растворимость которого на холоду и высокая при нагревании позволяет его очистить перекристаллизацией. Безводн. $PbCl_2$ устойчив и не гигроскопичен; его получение и контроль чистоты просты. Для определения титра р-ров I на $PbCl_2$ применяют в качестве индикаторов эриохром черный Т, пирокатехиновый фиолетовый или ксиленольный оранжевый; изменения цвета в точке эквивалентности во всех случаях очень четки. Высокий мол. вес $PgCl_2$ позволяет точно определять титр по навеске даже в случае 0,005 *M* р-ров I; в этом случае наиболее пригоден последний из названных индикаторов. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1958, 57209.

К. Kamen

57116. Взаимодействие органических соединений с ионами металлов. Гершунс А. Л., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 95, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии ХГУ, 18, 167—177

Изучено влияние пространственных факторов в молекуле производных 2,2-дипиридила (I), величин их *K*(дисс.) как слабых оснований и величин циклов, образующихся при взаимодействии их с ионами металлов, на устойчивость внутрикомплексных соединений производных I с ионами Cu^{2+} и Fe^{2+}, а также пути синтеза новых реактивов для анализа Nb, Ta и Ti. Выяснено, что несмотря на близость *K*(дисс.) I и 1,10-фенантролина (II) устойчивость их комплексов различается на 4 порядка, причем большая прочность комплексов II объяснена наличием фиксированной копланарности ядер в молекуле II. Проведено сравнение *K*(дисс.) оснований и *K*(неуст.) комплексов Cu^{2+} с I, 2,2-дихинолилом (III) и 5,5-дихлор-2,2-дипиридилом (IV) в присутствии и в отсутствие NH_2OH и показано, что устойчивость комплексов уменьшается с падением основности реактивов (от I к III), причем уменьшение *K*(дисс.) основания на один порядок вызывает уменьшение *K*(неуст.) комплексов на 6—10 порядков. Обнаружено, что введение мол. моста ($—CH_2—$, $—NH—$, $—S—S—$, $—SO_2—$) между пиридиновыми ядрами полностью устраняет способность I к образованию окрашенных комплексов с Cu^{+} и Fe^{2+} и обусловливает возникновение комплексов состава 1 : 1 с Cu^{2+}, окрашенных в зеленый цвет. Изучена возможность применения ряда паразамещенных производных пирокатехина и некоторых анилов протокатехинового альдегида (впервые синтезированных) в качестве реактивов для определения Ta, Nb, Ti и установлено, что интенсивность и глубина окраски комплексов зависят от природы заместителя и располагаются в следующий ряд: $HOOC < OH < NH_2 < N(CH_3)_2 < NH—C_6H_5$. Дополнительное изучение необходимо для выяснения возможностей применения для этой цели ряда продуктов взаимодействия красителей с оксикислотами.

Р. Моторкина

57117. Применение сероводорода в качественном анализе. Зиверт (Anwendung von Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse. Siewert Gerhard), Chem. Technik, 1958, 10, № 1, 42—43 (нем.)

Для получения H_2S предложен простой прибор, удобный для применения в лабораториях качеств. полумикроанализа. Показано, что равномерное выделение H_2S происходит только при использовании FeS высокой чистоты, кусочки которого диам. 4—6 *мм* растворяются в к-те, не рассыпаясь в мелкий порошок.

А. Немодрук

57118. Применение этиловых простых эфиров резазурина и резоруфина в качестве станометрических редокс-индикаторов. Ружичка (Resazurinethylether a resorufinethylether jako stannometrické redox indikátory. Ružička Eduard), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1814—1818 (чешск.)

В качестве редокс-индикаторов при редуктометрич. титровании р-рами $SnCl_2$ применимы резазуриноэтиловый эфир (I; 7-этоксифеноксазон(2)-10-оксид) и резоруфиноэтиловый эфир (II; 7-этоксифеноксазон-(2)). Потенциометрич. титрованием их 0,001 *M* р-ров $SnCl_2$ в 4 н. HCl при 20° найдены следующие величины нормальных восстановительно-окислительных потенциалов: для I 0,59 *в* (при pH 1,36), для II 0,57 *в* (при pH 1,7). Все титрование проводили в атмосфере CO_2 и в среде HCl. Станометрич. методом можно пользоваться для прямого определения $Cr_2O_7^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, VO_3^-, Fe^{3+}, $[PtCl_6]^-$, Ir(4+) и OsO_4; титрование Fe^{3+} протекает колич. только при 60—80°. К титрованным р-рам прибавляют 3—5 капель 0,001 *M* р-ра I или II в 4 н. HCl; оба индикатора в точке эквивалентности изменяют окраску от красной или буро-красной на зелено-синюю или зеленую. В большинстве слу-

[...]чаев получаются повышенные результаты ввиду затраты реагента для восстановления индикатора; при определении Fe^{3+} результаты лежат ниже, так как индикатор восстанавливается ионами Fe^{2+}, образующимися в ходе титрования. Поэтому II при титровании Fe^{3+} не пользуются. Всем определениям мешают Sb^{3+}, Cu^{2+}, восстановители, окислители, свободные галогены. К. Kamen

57119. **Определение производных оксихинолина и некоторых оксихинолинатов в ледяной уксусной кислоте. Серрано-Берхес, Эрреро-Лансина** (Valoración de derivados de la oxina y de algunos oxinatos en acetico glacial. Serrano Berges L., Herrero Lancina M.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 12, 763—766 (исп.; рез. англ.)

С удовлетворительными результатами выполнено потенциометрич. полумикротитрование оксихинолина и 5-нитро-2-метилоксихинолина в лед. CH_3COOH с применением $HClO_4$ в качестве титрующего реактива из стеклянного индикаторного электрода. Оттитровать 5,7-дибромоксихинолин указанным методом не удается. Предложен метод титриметрич. определения ряда не растворимых в $CHCl_3$ оксихинолинатов. Выделившийся при этом оксихинолин экстрагируют хлороформом и титруют вышеописанным способом. Метод применен к оксихинолинатам Mg, Zn и Cd; получены хорошие результаты. Н. Полянский

57120. **Аналитическое применение некоторых новых оксимов. Даве, Талати** (Analytical applications of some new oximes. Dave J. S., Talati A. M.), Current Sci., 1957, 26, № 10, 326 (англ.)

Установлено, что α-изонитрозо-β-оксиминоацетоацетанилид (I), α-изонитрозо-β-оксиминоацетоацет-*о*-толуидид (II), α-изонитрозо-β-оксиминоацетоацет-*о*-хлоранилид (III) образуют осадки $M(DH)_2$ с Pd, Ni, Co и Cu (DH — диоксим). Pd количественно осаждается при pH 0,1—02; Cu с I при pH > 4,9, с II при pH >3,0, с III при pH >2,1; Ni с I при pH >6,2, с II при pH >5,1, с III при pH >4,4. Н. Чудинова

57121. **Об окислительном действии N-бромсукцинимида. Берка, Зыка** (O oxydačním pusobení n-bromsukcinimidu. Berka Antonín, Zýka Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1823—1827 (чешск.); Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 3, 402—407 (нем.; рез. русск.)

Водный 0,01 *M* р-р N-бромсукцинимида (I), титр которого можно установить по р-ру арсенита натрия в среде 0,05 н. NaOH, в присутствии метилового красного, применим для оксидиметрич. определения солей As(3+), Sb(3+), Sn(2+), Tl(3+), Tl, далее — для определения J_2, J^-, SCN^-, S^-, гидрохинона, хингидрона, гидразина и тиомочевины. Однако применение I ограничено малой устойчивостью его водн. р-ра, который при нормальной т-ре разлагается уже через несколько часов, при 4° — через 2—3 дня. Обсуждают возможный механизм р-ции окислительного действия I. Antonin Emr

57122. **Термическое разложение осадков тория. III. Соли органических кислот. Уэндландт** (Thermolysis of thorium precipitates. III. Salts of organic acids. Wendlandt Wesley W.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 316—320 (англ.)

С помощью весов непрерывного взвешивания изучалось термич. разложение ториевых солей дубильной (дигалловой), 5-бромосалициловой, 5-нитросалициловой, 1-окси-2-нафтойной, фенилглицин-*о*-карбоновой, фенилпропионовой, ацетил-*о*-салициловой, феноксиуксусной, 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной и 2,2′-дифеновой к-т. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 21087. М. Грачев

57123. **Флуориметрическое изучение системы торий — морин. Милки, Флетчер** (A fluorimetric study of the thoriummorin system. Milkey Robert G., Fletcher Mary H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5425—5435 (англ.)

Изучено влияние конц-ий к-т, C_2H_5OH, Th(4+), морина, а также времени, т-ры и λ волны облучения на интенсивность флуоресценции комплексных соединений Th с морином. Обсуждается влияние Zr(4+), Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} и La^{3+} на флуоресценцию. Определена максим. чувствительность реактива. Н. Канаев

57124. **Применение вращающегося капельного ртутного электрода к анализу смесей электроактивных веществ. Кольтгофф, Окинака, Фудзинага** (Application of the rotated dropping mercury electrode to the analysis of mixtures of electroactive substances. Kolthoff I. M., Okinaka Y. Fujinaga T.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 295—309 (англ.)

Рекомендуется употребление полиакриламида вместо желатины для подавления максимумов при работе с вращающимся капельным Hg- и обычным капельным Hg-электродами, так как он сильно адсорбируется на ртути при всех значениях потенциала и не соединяется с тяжелыми металлами в любой среде. Исследование воспроизводимости результатов вращающегося Hg-электрода показало его пригодность для определения конц-ии отдельного компонента до $1-2\cdot10^{-5}$ *M* (±2%). Изменение предельного тока с ростом потенциала значительно больше у вращающегося электрода, чем у обычного, что должно учитываться при анализе смеси электроактивных в-в. Приведены методы расчета этого изменения. Показаны преимущества вращающегося электрода при определении малых кол-в в-в. М. Грачев

57125. **Полярография с прямоугольными импульсами. Часть 3. Простая капельная полярография. Баркер** (Square wave polarography. Part 3. Single drop polarography. Barker G. C., Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R1563, 18 pp., ill.) (англ.)

Полярография с прямоугольными волнами (РЖХим, 1958, 36017) использована для определения $\sim10^{-7}$ *м/л* ионов металлов, растворимых в Hg(Zn, Cd, Cu и т. п.). Катодом служит капля Hg на кончике капилляра, опущенного в р-р фона (1 *м* KCl), тщательно очищенного от электровосстанавливающихся в-в. Перед добавлением анализируемого в-ва катод отрицательно поляризуют для восстановления электроположительных примесей, присутствующих в р-ре фона, после чего снимают прямоугольную волну фона. Затем добавляют в электролизер анализируемый образец и снимают его прямоугольную волну. Ошибка определения $>10^{-9}$ *м/л* Pb, Cu, Cd < ± 10%. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 36017. Н. Чудинова

57126. **Спектрохимический анализ методом испарения. Мандельштам** (Spectrochemical analysis by the evaporation method. Mandelstam S.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 4, 157—158 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 51148.

57127. **Спектральное исследование процесса испарения бинарных сплавов. Заур, Унгер** (Spektralanalytische Untersuchung des Verdampfungsvorganges binärer Legierungen. Saur E., Unger E.), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 2, 72—79 (нем.)

Для исследования состава и свойств тонких слоев бинарных сплавов применен метод испарения при постоянной т-ре с разделением и конденсацией отдельных фракций. Металл расплавляют в ванне из вольфрама, обогреваемой электрич. током. Диам. ванны ~7 *мм*. Конденсат собирают на шести часовых стеклах, вставленных в отверстия тарелки, медленно вращающейся над ванной и последовательно подводящей к ней стекла. Вращение осуществляется действием внешнего постоянного магнита и так отрегулировано, что остаточный конденсат полностью собирается на

последнем стекле. Установка покрыта стеклянным колпаком и откачивается ртутно-диффузионным насосом. Конденсаты взвешивают, растворяют в HNO_3 или царской водке и состав их исследуют спектрально по методу (Rivas A., Scheibe G., Z. angew. Chem., 1936, **49**, 443). Угольные электроды пропитывают р-ром конденсата и сушат. Спектры возбуждают обрывной дугой Пфайльштикера и фотографируют на спектрографе Q-24 с 3-ступенчатым ослабителем. Эталонные р-ры готовят синтетически. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S, \lg C$. Метод дает возможность определять отношение упругости пара компонентов сплава. Упрощается также изучение тонких металлич. слоев, испаренных на кусочки фольги из другого металла. Приведены кривые испарения сплавов, отношения упругостей пара компонентов при 1600° для Ag — Cu, Cu — Ag, Sn — Cu, Sn — Pb, Sn — Ag и Ag — Al, а также аналитич. пары линий. Т. Гуревич

57128. Метод равных почернений в серийном полном приближенном спектральном анализе. Зейдель, Эйххофф (Das isomelanenverfahren eine Routinemethode zur spektrochemischen Übersichtsanalyse. Seidel W., Eichhoff H. J.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 409—419. Diskuss., 419 (нем.)

Описанный способ анализа, являющийся комбинацией методов де Грамонта, Шейбе — Шнетлера и Аддинка, проверен на тысячах анализов химикатов, керамич. продуктов, металлов и сплавов, руд и минералов. Метод основан на визуальном сравнении плотности почернений нескольких линий определяемого элемента с одной линией сравнения Ag 3280,66 A. Оценку производят на спектропроекторе по спектрограмме, сфотографированной при стандартных условиях. Установление конц-ий элемента, при которых та или иная из выбранных его линий становится одинаковой интенсивности с линией Ag 3280 A, производят заранее по спектрам эталонов, измеренным на микрофотометре. Данные фотометрирования оформляют в виде градуировочных графиков. На абсциссе откладывают $\lg C$, а на ординате — приведенные почернения. На координатной сетке проводят для каждой выбранной линии элемента вертикаль, пересекающую ось абсцисс в точке, соответствующей конц-ии, при которой имеет место равенство почернений пары линий. Если на каждой вертикали отметить точки равных почернений, то соединяющая их наклонная прямая образует градуировочный график. Так как в общем случае в спектрах проб ни одна из выбранных линий элемента может не быть равной линии Ag, то визуально производят интерполяцию и, отыскивая из графика величину приведенного (W) почернения, по графику находят искомую конц-ию. Кроме градуировочных графиков, также заранее, для быстрого нахождения линий в спектрах, приготовляют репродукции спектра Fe в масштабе его изображения на спектропроекторе и отмечают на нем положения аналитич. линий. При анализе размельченную пробу смешивают с графитовым порошком в отношении 1 : 10, содержащим в качестве элемента сравнения Ag (107 *г* порошка +1 *мл* 0,1 н. р-ра $AgNO_3$). Навеску смеси 200 *мг* прессуют на ручном прессе в стерженек размером $2 \times 2 \times 20$ *мм* под давл. 5—6 *т/см*^{2}. Между стержнем и электродом из угля диам. 5 *мм*, заточенным на конус, зажигают дугу переменного тока при 4 *а* и межэлектродном промежутке 2—3 *мм*. Спектр фотографируют на спектрографе О—492 Хильгера при экспозиции 30 сек. Метод позволяет производить определение элементов в пробах с ошибкой около ±30%. Требуется сохранять постоянство условий возбуждения спектра, фотографирования, постоянство фотоматериалов и способа их обработки. Приводятся аналитич. линии для 24 элементов с указанием конц-ий, при которых эти линии равноинтенсивны с линией сравнения Ag. В. Боровов

57129. Химический анализ с использованием нейтронных реакций. Шиндевольф (Chemische Analyse durch Neutronenreaktionen. Schindewolf U.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 7, 181—187 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 134 назв. А. Бусев

57130. Определение концентраций при помощи обратного рассеивания β-лучей. Данги (Détermination de concentrations par rétrodiffusion β. Danguy Louis), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **2**, № 1, 90—91 (франц.)

Исследовались оптимальные условия определения конц-ий водн. р-ров KJ при помощи обратного рассеивания β-излучения P^{32} (1,701 *Мэв*). Показано, что максим. чувствительность метода достигается при толщине Al-фильтра, равно 0,2 максим. пробега β-излучения источника. Э. Чудинов

57131. Фазовый анализ как быстрый метод анализа солей. Герман (Die Phasenanalyse als Schnellverfahren zur Analysiedung von Salzgesteinen. Herrmann Albert Günter), Bergakademie, 1956, **8**, № 5, 201—207 (нем.)

Исследована применимость метода разделения в тяжелых жидкостях для быстрого анализа смеси минер. солей. В качестве тяжелой жидкости взят тетрабромэтан (уд. в. 2,9); разбавлением тетрабромэтана толуолом получали жидкости с уд. весом от 1,89 до 2,85. Разделению подвергали смеси, содержащие 6 солей: карналит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, сильвин KCl, хлорид натрия NaCl, кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$, полигалит $2CaSO_4 \cdot K_2Mg(SO_4)_2 + 2H_2O$ и ангидрит $CaSO_4$. При малых кол-вах карналит определяют совместно с сильвином. Перед разделением пробу соли высушивали при 80—85° и измельчали до среднего диаметра зерна ~0,2 *мм*. Разделение в тяжелой жидкости проводили при центрифугировании в течение 15 мин. при 4000—5000 об/мин в спец. пробирках емк. 25—30 *мл*. Каждую солевую фракцию получали из отдельной навески при разделении ее в жидкости определенного уд. веса. Таким образом, чистые фракции получали только для карналита и ангидрита. Кол-ва остальных четырех солей находили по разности. Такой метод разделения позволил, по мнению авторов, исключить потери, неизбежные при многократной последовательной обработке одной навески жидкостями разного уд. веса. Авторы проверили два варианта метода: весовой и волюмометрический. Объем фазы определялся в градуированных пробирках с ценой деления 0,1 *мл*. Вес фазы находился умножением объема на уд. вес. Указаны трудности, возникающие (из-за гигроскопичности) при относительно высоком содержании карналита в пробе. Сравнивая результаты анализа для ряда проб, полученные хим. и разработанным методами (2 варианта), авторы делают вывод об удовлетворительной точности предложенного метода и рекомендуют его как быстрый метод анализа для оценки солевых месторождений и при проведении некоторых исследований. Н. Солнцев

57132. Исследование аналитических высокотемпературных реакций методом дифференциальной термогравиметрии. Эрдеи (Derivativ-thermogravimetrische Untersuchung analytischer Hochtemperatur-Reaktionen. Erdey L.), Period. polytechn., 1957, **1**, № 2, 91—104 (нем.)

Методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) изучены высокотемпературные р-ции различных протонных и апротонных систем и показано, что для интерпретации этих систем применима электронная теория Льюиса. Установлено, что разложение

NH_4F и $(NH_4)_2SO_4$ идет в 2 стадии с образованием кислых солей; J^- представляет собой более сильное основание, чем Br^-, что объясняется его большей деформируемостью. При применении аммониевых солей в качестве агентов разложения окисей металлов эффективность солей снижается в последовательности $(NH_4)_2SO_4 > NH_4Br > NH_4J > NH_4Cl > NH_4F$. При помощи $(NH_4)_2SO_4$ можно осуществить разложение Al_2O_3, а также Fe_2O_3. Получены ДТГ-кривые смеси гидраргиллита $(NH_4Al(SO_4)_2)$ с $(NH_4)_2SO_4$; в интервале 320—450° начинается разложение гидраргиллита и избытка $(NH_4)_2SO_4$. Установлено, что анион $Al(SO_4)_2^-$, связанный с NH_4^+, является более слабым основанием, чем SO_4^{2-}. $(NH_4)_2SO_4$, связанный в форме аммониевых квасцов, разлагается при более высокой т-ре (520°), чем чистый $(NH_4)_2SO_4$ (390°). На примере р-ций разложения осажденного $Fe(OH)_3$ и прокаленной Fe_2O_3, а также $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ показано, что катионная к-та $Fe(3+)$ слабее, чем катионная к-та $Al(3+)$. На основании результатов определения потери NH_3 из осадков $ZnNH_4PO_4$, $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ и $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ установлено, что сила катионных к-т снижается в последовательности $Zn > Mg > Cd > Mn$. При изучении апротонных систем высказано предположение, что сильные к-ты разлагаются с образованием молекул или ионов с максим. координационным числом; координационное число к-т средней силы не изменяется в процессе присоединения O^{2-}, при образовании сильнополярных ковалентных связей происходит деполимеризация. Слабые к-ты превращаются, как правило, в твердую окисную фазу. Процесс термич. разложения доломита, происходящий ступенчатым образом, интерпретирован на основе происходящего при повышении т-ры повышения силы катионных к-т. Получены ДТГ-кривые Na_2CO_3 и смесей SiO_2 с Na_2CO_3 и с помощью этих кривых подтверждена высокая активность O^{2-} в Na_2CO_3, применяющемся в качестве агента разложения силикатов.

Т. Леви

57133 К. **Практикум по аналитической химии для студентов сельскохозяйственного факультета. Риковский** (Praktikum iz analitičke hemije, za studente poljoprivrednog fakulteta. Rikovski Ilija. Beograd, «Gradevinska knjiga», 1957, 291 s., il.) (сербо-хорв.)

См. также: раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) и рефераты: Общие вопросы: люминесцентный анализ в геологии 57024.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

57134. **Применение селеномочевины в аналитической химии. I. Отношение селеномочевины к катионам тяжелых металлов, состав и устойчивость селеномочевинных комплексов висмута. Пилипенко** А. Т., Середа И. П., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 3—10 (рез. англ.)

Изучены качеств. р-ции катионов тяжелых металлов с селеномочевиной (I). Установлено, что цветные р-ции I дают ионы Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Au^{3+} и Pd^{2+}. Характерные нерастворимые соединения образуют ионы Pb^{2+}, а также Fe^{3+} (при большой конц-ии). Ионы Cu^{2+}, Hg^{2+} и Ag^+ образуют бесцветные комплексы, которые хорошо растворимы в воде и характеризуются большой прочностью. Изучен состав и прочность комплексов Bi с I в р-ре. Установлено, что Bi образует в р-ре 2 окрашенных комплекса: желтый при соотношении Bi : I = 1 : 9 и красный при соотношении Bi : I = 1 : 12. Прочность комплексов Bi с I характеризуется приближенными значениями констант нестойкости, равными 10^{-2} (для желтого комплекса) и $10^{-2,5}$ (для красного комплекса). Чувствительность р-ции на Bi с I по образованию красного комплекса 2,5 γ/*мл*, а по образованию желтого комплекса 1 γ/*мл*.

Резюме авторов

57135. ***o*-Дитиолы в анализе. Часть VI. Диацетилтолуол-3,4-дитиол как коагулятор, катализатор и осадитель серы и сульфидов металлов. Кларк** (*o*-Dithiols in analysis. Part VI. Diacetyltoluene — 3 : 4 — dithiol as a coagulant, catalyst and precipitant for sulphur and metallic sulphides. Clark Robert E. D.), Analyst, 1958, 83, № 983, 103—106 (англ.)

Установлено, что в присутствии следовых кол-в толуол-3,4-дитиола (I) или диацетилтолуол-3,4-дитиола (II) ускоряется коагуляция кислых сульфидов и элементарной S (I и II как коагуляторы), разложение сложных анионов молибдата и арсената (I и II как катализаторы) и осаждение сульфидов Mo и As (I и II как осадители). В присутствии значительных кол-в II осаждается также W в течение 5—6 мин. в форме комплексного соединения кирпично-красного цвета, растворимого в NaOH (в присутствии SiO_2 осаждение W неполно). Для осаждения сульфидов анализируемый р-р, 0,3—0,4 н. по HCl, нагревают до кипения, прибавляют 1 каплю р-ра II (1—5 *мг* II растворяют в 0,5 *мл* 95%-ного C_2H_5OH), пропускают H_2S или вводят тиоацетамид, добавляют еще 1 каплю р-ра II и кипятят для удаления C_2H_5OH. Коагуляция элементарной S в аналогичных условиях происходит также достаточно быстро (6 мин.). Ускорение осаждения сульфидов, по мнению автора, обусловлено тем, что в присутствии II поверхность частиц сульфидов становится лиофобной. Часть V см. РЖХим, 1958, 32157.

Р. Моторкина

57136. **Гематеин в качестве реактива для тория, циркония и урана. Сринивасулу, Пурушоттам, Рагхава-Рао** (Haematein as a reagent for thorium, zirconium and uranium. Srinivasulu K., Purushottam D., Raghava Rao Bh. S. V.), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 6, 406—409 (англ.)

Изучена возможность применения гематеина (I) для фотометрич. определения Th^{4+}, UO_2^{2+} и Zr^{4+}. Установлено, что р-ры I обнаруживают сильное светопоглощение в области 380—480 *mμ* с максимумом при 440 *mμ*. В присутствии Th^{4+} или UO_2^{2+} максимум светопоглощения сдвигается в область 520—540 *mμ*, а в присутствии Zr^{4+} — в область 500—520 *mμ*. Методом изомолярных серий установлено, что Th^{4+}, UO_2^{2+} и Zr^{4+} с I образуют комплексы, состав которых характеризуется соотношением M : I, равным 1 : 6, 1 : 3 и 1 : 1 соответственно. При определении Th^{4+}, UO_2^{2+} или Zr^{4+} к аликвотной порции анализируемого р-ра, содержащего один из перечисленных ионов, прибавляют 10 *мл* ацетонового р-ра I (содержащего 0,62 *мг* I), разбавляют ацетоном до 25 *мл* и фотометрируют в 10-*мм* кюветах при 540 *mμ* (в случае определения Th^{4+} и UO_2^{2+}) или при 520 *mμ* (в случае определения Zr^{4+}). Описанным методом определяют до 0,05 *мг* Th (присутствие 12-кратного кол-ва редкоземельных элементов Ce-группы определению не мешает), 0,029 *мг* U_3O_8 и 0,025 *мг* Zr.

А. Немодрук

57137. **Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XXXIV. Хромазурол S в качестве индикатора для определения тория, никеля, церия и лантана. Малат, Тенорова** (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XXXIV. Chromazurol s jako indikátor pro stanovení thoria, niklu, ceru a lanthanu. Malát

Miroslav, Tenorová Marta), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2135—2137 (чешск.)

Изучена возможность применения хромазурола S (I), известного комплексометрич. индикатора для определения Cu, Al, Fe, Mg, Ca и Ba, для титрования Th, Ni, Ce, La и других редкоземельных элементов. При определении Th 100 *мл* р-ра, содержащего 2—220 *мг* Th, подкисляют азотной к-той, прибавляют 8 капель 0,1%-ного водн. р-ра I, добавлением разб. HNO_3 pH р-ра устанавливают на уровне 1—2 (появляется красно-фиолетовая окраска) и титруют 0,1—0,01 *M* р-ром комплексона III до желто-луковичной окраски; перед концом титрования р-р временно приобретает красную окраску. Определению Th не мешают щел. и щел.-зем. металлы, Ag, Tl (1+), Zn, Cd и Cl^- (до конц-ии 1 : 250). Co, Cr и U в больших кол-вах мешают своей собственной окраской; Fe (3+) и Zr дают цветные р-ции с I. Ni, Ga, In и Hg (2+) отчасти титруются вместе с Th. Мешают также SO_4^{2-} и большие кол-ва NO_3^- или ClO_4^-. В присутствии Pb, Al и Cu I приобретает только розовую или красную окраску. Мешающее влияние Fe (3+) и Hg (2+) устраняют восстановлением аскорбиновой к-той. Преимуществом описанного метода является большой диапазон определяемых конц-ий, но избирательность определения с использованием I меньше, чем при применении других индикаторов. При определении Ni к 100 *мл* р-ра, содержащего 3—24 *мг* Ni, прибавляют 6—8 капель р-ра I, разб. NH_4OH до появления фиолетовой окраски и 1—2 *мл* пиридина и титруют р-ром комплексона III до желтой окраски. Щел.-зем. металлы и Mg титруются вместе с Ni. Определение Ce и La проводят аналогично; верхний предел определяемых конц-ий 75 *мг* Ce и 85 *мг* La в 100 *мл*. Избирательность определения понижается сходными цветными р-циями I с Y, Nd, Pr и другими редкоземельными элементами. Сообщение XXXIII см. РЖХим, 1958, 57115. Karel Kámen

57138. Обратное титрование с помощью нитрата ртути в щелочной среде. Анализ бинарных смесей бария, стронция или магния со свинцом, кобальтом, никелем или медью. Халифа (Back titration with mercuric nitrate in alkaline medium; analysis of binary mixtures of barium, strontium or magnesium together with lead, cobalt, nickel or copper. Khalifa H.), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 6, 410—414 (англ.)

Установлено, что $Hg(NO_3)_2$ при pH 8—9 легко вступает в обменную р-цию с комплексонатами Ba, Sr и Mg. Комплексонаты Pb, Cu, Co и Ni в этих условиях с $Hg(NO_3)_2$ не взаимодействуют. При повышении pH до 11 $Hg(NO_3)_2$ не реагирует ни с одним из перечисленных комплексонатов. На этом основании разработан метод обратного титрования бинарных смесей (БС) Ba, Sr или Mg с Pb, Cu, Co или Ni. К 5—10 *мл* БС прибавляют 15 *мл* 0,01 *M* р-ра комплексона III (I), 40 *мл* буферного р-ра с pH 8 (смесь 1 *M* NH_4NO_3 и 1 *M* NH_4OH) и титруют потенциометрически $\sim$0,05 *M* р-ром $Hg(NO_3)_2$. Разность между введенным кол-вом I и оттитрованным обратно соответствует содержанию Pb, Cu, Co или Ni в БС. Затем проводят такое же титрование при pH 11. Расход р-ра I в этом случае соответствует суммарному содержанию двух элементов в БС. По разности результатов 1-го и 2-го титрований определяют содержание 2-го элемента в БС. Титрование БС, содержащих Mg, рекомендуется проводить при pH 8 и 11; смеси, содержащие Ba и Sr, титруют соответственно при pH 8,5—9 и 11 и при 8,1 и 11. Ошибка определения Ba, Sr и Mg $\leqslant$1,3%; для Pb, Cu, Co и Ni ошибка не превышает соответственно 1,5, 0,1, 0,6 и 0,3%. А. Немодрук

57139. Титриметрическое определение фосфатов и металлов в присутствии фосфатов. Часть IV. Комплексометрическое определение некоторых металлов в присутствии фосфатов. Даниэл, Редферн, Самон, Уолл (The volumetric determination of phosphates and of metals in the presence of phosphates. Part IV.— The complexometric determination of several metals in the presence of phosphates. Daniel S. S., Redfern J. P., Salmon J. E., Wall J. G. L.), Lab. Practice, 1958, 7, № 1, 15—16 (англ.)

Описан метод определения Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Mg^{2+}, In^{3+} и Ca^{2+} в присутствии PO_4^{3-}, основанный на титровании избытка комплексона III (I) р-ром $ZnSO_4$ в щел. среде (pH 10). К анализуемым р-рам, содержащим по 0,1—0,2 ммоля каждого из указанных катионов, добавляют определенный избыток 0,3 *M* H_3PO_4, 2- или 3-кратный избыток 0,01 *M* р-ра I, нейтрализуют разб. р-ром NH_4OH по метиловому красному, кипятят 10 мин., охлаждают, добавлением NH_4OH устанавливают pH р-ра на уровне 10, прибавляют индикатор эриохромовый черный T (0,2 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды и добавляют несколько капель NH_4OH) и титруют 0,01 *M* водн. р-ром $ZnSO_4$ (титр р-ра $ZnSO_4$ устанавливают комплексонометрически). Ca^{2+} и Mg^{2+} можно определять лишь в присутствии ограниченных кол-в PO_4^{3-} (< 1 ммоля). При определении Mg^{2+} в качестве стандартного р-ра для титрования I применяют р-р $MgSO_4$. Описанный метод применен для определения Co в различных фосфатах Co. При определении щел.-зем. металлов пригоден хроматографич. метод отделения PO_4^{3-} (р-р пропускают через колонку с соответствующей ионообменной смолой, промывают до отрицательной р-ции вытекающего р-ра на PO_4^{3-}, элюируют определяемые катионы разб. р-ром HCl или HNO_3, выпаривают элюент, добавляют избыток р-ра I и титруют р-ром $MgSO_4$. Часть III см. РЖХим, 1958, 35881. Р. Моторкина

57140. Оценка методов радиохимических разделений. Сандерман, Мейнк (Evaluation of radiochemical separation procedures. Sunderman Duane N., Meinke W. Wayne), Analyt. Chem., 1957, [illegible], № 11, 1578—1589 (англ.)

С целью выработки наилучших методик, обеспечивающих максим. хим. и радиохим. выходы, произведено сравнение пяти радиохим. (хроматного, нитратного, хлоридного, оксалатного и сульфатного) методов выделения и разделения Ba, Sr и Ca и четырех (хлоридного, бензотриазольного, электролитич. и изотопного обмена) методов выделения Ag из р-ров, содержащих 13 типичных радиоактивных индикаторов (РИ): $Ce^{144}\cdot Pr^{144}$, Co^{60}, Cr^{51}, Cs^{134}, J^{131}, Ir^{192}, $Ru^{106}\cdot Rh^{106}$, Se^{75}, Sb^{124}, Sn^{113}, In^{113}, Ta^{182} и $Zr^{95}\cdot Nb^{95}$. Установлено, что наилучшей 1-й операцией (ОП) для отделения Ba и Sr от других РИ является их совместное осаждение в форме нитратов 60%-ной HNO_3 (выход 80% за ОП). Во 2-й операции Ba можно отделить от Sr осаждением в форме хромата при pH 4 (выход 70% за ОП) или в форме хлорида с помощью смеси HCl-$(C_2H_5)_2O$ (выход 82% за ОП); для отделения Sr от Ba пригодно только осаждение Ba смесью HCl-$(C_2H_5)_2O$ (90% Sr в р-ре за ОП). Окончательное выделение Ba производят в форме хромата (выход 70% за ОП) или в форме сульфата (выход 99% за ОП), а Sr — в форме оксалата (выход 99% за ОП). Для отделения Ca от других РИ наилучшим является соосаждение его с нитратами Ba и Sr 80%-ной HNO_3 (выход 70% за ОП), а для отделения от Ba и Sr — осаждение последних в форме сульфатов (99% Ba, 60% Sr и < 10% Ca в осадке за ОП). Осаждение Ag в форме AgCl из кислого р-ра является хорошим методом отделения Ag от многих РИ, за исключением Sb, Ir и галоидов. Осаждение Ag бензотриазолом из аммиачного р-ра AgCl дает удовлетворительные результаты лишь в присутствии маскирующих комплексообразующих реактивов, вроде комплексона III, и позволяет отделить Ag от Cl, но не от J. Электро

литич. осаждение Ag на Pt-катоде из цианистого р-ра позволяет отделить его от Cl и J. Наиболее специфич. методом для отделения Ag от всех других РИ является метод изотопного обмена. Процесс проводят с помощью Pt-сетки, покрытой электролитически слоем AgCl. За 15 мин. контакта сетки с р-ром может быть извлечено > 99% индикаторных кол-в Ag, свободного от всех других РИ, на кол-ве неактивного Ag, превышающем в 100 или более раз вес радиоактивного Ag. В заключение авторы произвели колич. оценку осадков $Fe(OH)_3$ и $La(OH)_3$ как соосадителей для ряда РИ. Почти в одинаковой мере оба эти осадка являются эффективными для удаления из р-ра 98—99% Ce, Cr, La, Ir, Ta, Sn и $Zr^{95} \cdot Nb^{95}$. $La(OH)_3$ полнее удаляет Sb (>99%), Ru (>97%) и Se (>80%), а $Fe(OH)_3$ (в отсутствие изотопного носителя) — Sr (89%) и Co (~77%) за одну ОП.

А. Горюнов

57141. **О разделении цинка и кобальта. Морачевский Ю. В., Башун З. С.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 20—21

Описан простой метод разделения Zn^{2+} и Co^{2+}, заключающийся в осаждении Co избытком NaOH в присутствии H_2O_2 в качестве окислителя Co^{2+} до Co^{3+}; Zn^{2+} при этом остается в р-ре. Для колич. выделения Co в осадок вводят коллектор (напр., $FeCl_3$). 100 *мл* анализируемого р-ра нейтрализуют (без подогрева), вливают при непрерывном перемешивании в 50 *мл* 25%-ного р-ра NaOH (р-р после этого должен быть прозрачным и иметь окраску от синевато-фиолетовой до вишнево-красной; появление мути указывает на недостаточный избыток NaOH), прибавляют сначала по каплям 10%-ную H_2O_2 до окончания видимой р-ции осаждения Co, а затем р-р $FeCl_3$, перемешивают и выдерживают до полного осаждения гидроокисей Fe^{3+} и Co^{3+}. Если получается объемистый осадок, то проводят переосаждение (осадок отфильтровывают, растворяют в разб. HCl, р-р нейтрализуют и далее продолжают анализ, как описано выше). Описанный метод применен также для разделения миллиграммовых кол-в Zn и Co в присутствии 9,3 *мг* Pb, 60 *мг* Cu и 8 *мг* Fe (Pb и Cu удаляли осаждением сероводородом из солянокислого р-ра); получены удовлетворительные результаты.

Ф. Судаков

57142. **Отделение фосфатов от фторидов осаждением в форме солей серебра. Вржештял, Гавирж, Брандштетр, Котрлы** (Dělení fosforečnanu a fluoridu stříbrnými solemi. Vřešťál Jan, Havíř Josef, Brandštetr Jiří, Kotrlý Stanislav), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1762—1764 (чешск.)

Изучены условия колич. отделения больших кол-в PO_4^{3-} от F^- осаждением PO_4^{3-} в форме Ag_3PO_4. Для уменьшения растворимости Ag_3PO_4 необходимо для осаждения применить достаточно большой избыток Ag^+; оптимальный pH р-ра 4,5. Подщелачивание р-ра после выделения Ag_3PO_4, рекомендуемое Феннеллем (РЖХим, 1956, 43545), не дает положительного эффекта. При анализе р-р пробы нейтрализуют по фенолфталеину, обрабатывают 1 н. р-ром $AgNO_3$, после выделения всего Ag_3PO_4 прибавляют еще 1—2 *мл* р-ра $AgNO_3$; к-ту, освобождающуюся при осаждении, нейтрализуют 0,3 н. р-ром NaOH вплоть до образования коричневого осадка, разбавляют водой до 100 *мл* и фильтруют. 50—75 *мл* полученного фильтрата для удаления избытка Ag^+ обрабатывают 0,5 *M* р-ром NaCl в присутствии флуоресцеина в качестве индикатора, прибавляют сверх того еще 0,5—1,0 *мл* р-ра NaCl, после чего осаждают F^- в форме PbFCl прибавлением избытка р-ра $PbCl_2$. Определение F^- заканчивают комплексометрич. титрованием избытка Pb^{2+} в аликвотной порции фильтрата (РЖХим, 1958, 57209). Миллиграммовые кол-ва PO_4^{3-} и F^- можно разделить в нейтр. среде хроматографически на свежеприготовленной колонке Ag_2CO_3 шириной ~ 6 *мм* и длиной 2—2,5 *см*. Необходимый Ag_2CO_3 получают обработкой р-ра $AgNO_3$ содой и последующей тщательной промывкой осадка. PO_4^{3-} задерживается в форме Ag_3PO_4 в верхней части колонки. После многократной промывки колонки водой порциями по 3—5 *мл* в элюате определяют F^-, напр., титрованием 0,01 н. р-ром $Th(NO_3)_4$ с ализаринсульфонатом Na в качестве индикатора (Armstrong W. D., Industr. and Engng. Chem., Analyt. Ed., 1936, 8, 384). Ввиду присутствия следов Ag^+ (из Ag_2CO_3) для подкисления титруемого р-ра необходимо применять HNO_3.

Karel Kámen

57143. **Быстрое определение щелочных бикарбонатов в присутствии щелочных карбонатов методом осаждения. Секереш, Бакач-Полгар** (Schnellbestimmung von Alkalihydrogencarbonaten in Gegenwart von Alkalicarbonaten mit einem Fällungsverfahren. Szekeres L., Bakács-Polgár E.), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 6, 414—418 (нем.)

Щелочные бикарбонаты (ЩБК) в присутствии щел. карбонатов (ЩК) определяют титрованием р-ром NaOH с применением $BaCl_2$ для осаждения ЩК. К 3—5 *мл* анализируемого р-ра (содержащего ~ 0,04 *г* HCO_3^-) прибавляют ~ 1 *г* KCl (или NaCl), 0,1 *M* $BaCl_2$ в избытке (~0,3 *г* $BaCl_2$) и немедленно титруют 0,1 н. р-ром NaOH с применением фенолфталеина (I) в качестве индикатора. На 1 *г-моль* ЩБК расходуется 1 *г-моль* NaOH. Если кол-во ЩК составляет ⩽ 40% кол-ва ЩБК, то ошибка определения ЩБК ⩽ 0,44%. При другом варианте определения ЩБК к анализируемому р-ру прибавляют C_2H_5OH и титруют 0,1 *M* р-ром $BaCl_2$ до исчезновения красной окраски I; расход $BaCl_2$ соответствует содержанию ЩК. Затем к оттитрованному р-ру прибавляют избыток 0,1 *M* $BaCl_2$, кипятят 2—3 мин. и титруют р-ром Na_2CO_3 до появления красной окраски I; кол-во ЩБК находят по разности между введенным и оттитрованным кол-вами $BaCl_2$. 2-й вариант обладает несколько большей точностью.

А. Немодрук

57144. **Комплексометрическое определение натрия и калия и их суммы с использованием ионообменных смол. Гальарди, Реймерс** (Komplexometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und von deren Summe durch Ionenaustausch. Gagliardi E., Reimers H.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 1, 1—6 (нем.)

Разработан комплексометрич. метод определения Na и K с применением ионообменной смолы леватит S100. Колонку высотой 250 *мм* и диам. 20 *мм* заполняют указанной смолой, пропускают 5%-ный р-р $MgCl_2$ (до совпадения значений pH промывного р-ра и фильтрата) для перевода смолы в Mg-форму и промывают водой, не содержащей CO_2, до отрицательной р-ции на Mg^{2+} в фильтрате (проба с эриохромовым черным Т). Затем через колонку пропускают анализируемый р-р со скоростью ~ 5 *мл/мин* и промывают водой. Фильтрат (содержащий Mg^{2+} в кол-ве, эквивалентном суммарному содержанию Na^+ и K^+ в анализируемом р-ре) нагревают до 80°, прибавляют 10 *мл* буферного р-ра с pH 9 (54 *г* NH_4Cl и 350 *мл* конц. NH_4OH в 500 *мл* р-ра), немного эриохромового черного Т и титруют 0,1 н. р-ром комплексона III до перехода фиолетовой окраски р-ра в голубую. При определении малых кол-в Na и K применяют колонку диам. 10 *мм* и титруют 0,01—0,002 н. р-ром комплексона III. Содержание K определяют в отдельной аликвотной порции анализируемого р-ра весовым методом в форме тетрафенилборкалия. Кол-во Na находят по разности. Описанным методом определяют 0,2—50 *мг* Na с ошибкой ⩽ 2,0% и 0,12—50 *мг* K с ошибкой ⩽ 1,0%. Продолжительность определения ~ 30 мин.

А. Немодрук

57145. Определение натрия и калия в минералах по методу спектрофотометрии пламени. Полуэктов Н. С., Никонова М. П., Виткун Р. А., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 48—55 (рез. англ.)

Выяснены условия для пламеннофотометрич. определения Na и K в минералах при помощи аппаратуры, сконструированной на основе универсального монохроматора УМ-2. Установлено, что аппаратура этого типа обеспечивает высокую чувствительность и специфичность определения Na и K. На основании изучения влияния сопутствующих элементов на интенсивность излучения Na и K в двух пламенах — светильного газа и ацетилена — подобраны условия для наиболее точного определения этих металлов в каждом случае. При анализе искусств. смесей установлено, что ошибка определения 0,4—8,0% щел. металлов составляет ± 3%. Форма кривой зависимости интенсивности излучения Na и K от конц-ии этих элементов и характер усиления излучения K от присутствия Na объяснены на основе ионизации элементов в газах пламени.

Резюме авторов

57146. Определение натрия и калия в образце дунита радиоактивационным методом. Салмон (The determination of sodium and potassium in a sample of dunite by radioactivation analysis. **Salmon L.** Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/M 323, 6 pp., ill.) (англ.)

Описан радиоактивационный метод определения Na и K в природном дуните (Д), характеризующемся малым содержанием указанных элементов. Для выделения Na из образца Д, облученного нейтронами одновременно со стандартом, использован цинкуранилацетатный метод, разработанный Смейлсом и Ловериджем для определения Na в металлич. Li (РЖХим, 1956, 65257), а для выделения K — комбинированный перхлоратно-кобальтинитритный метод, разработанный Смейлсом и Самоном для определения Rb (РЖХим, 1956, 39391). Разложение облученного образца Д производят обработкой смесью H_2SO_4 с HF, а хим. и радиохим. очистку полученного р-ра от посторонних элементов (после введения изотопных носителей) — переосаждением Na в форме $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ и NaCl, а K — в форме $KClO_4$, $K_3Co(NO_2)_6$ и K_2PtCl_6, а также соосаждением посторонних загрязнений с осадком $Fe(OH)_3$. Окончательно (для определения хим. и радиохим. выходов) Na выделяют в форме NaCl, а K — в форме K_2PtCl_6. Проверку радиохим. чистоты окончательных препаратов производят определением периода полураспада содержащейся в них радиоактивности Na^{24} с $T_{1/2}$ 15,0 и K^{42} с $T_{1/2}$ 12,8, измеряя последнюю с помощью торцевого Г.— М.-счетчика. Анализ одного из образцов Д по данному методу показал, что содержание Na и K в Д составляет 0,011% и 0,0032% соответственно. Результат для Na проверен дополнительно прямым измерением с помощью γ-спектрометра.

А. Горюнов

57147. Химический анализ с помощью этилендиаминтетраацетатных комплексов. IV. Косвенное определение калия. Такэтацу (Taketatsu Tomitsugu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 640—642 (японск.)

Описан метод, основанный на осаждении K в форме $K_2NaCo(NO_2)_6$, растворении осадка в к-те и титровании Co р-ром комплексона III (I). Предварительно K отделяют от всех мешающих элементов, и р-р упаривают до небольшого объема. К полученному р-ру после охлаждения прибавляют 10 *мл* осадителя (25%-ный водн. р-р $Co(NO_3)_2$ смешивают с 55 *г* $NaNO_2$, растворенного в 75 *мл* воды, приливают 20 *мл* 5%-ного р-ра CH_3COOH, удаляют окислы N пропусканием воздуха и выдерживают 10—12 час.), нагревают и выдерживают 10—12 час. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают несколько раз 3%-ным р-ром CH_3COOH, растворяют в горячем р-ре HCl (1 : 20), кипятят для удаления окислов N, охлаждают, нейтрализуют аммиаком и титруют 0,01 *M* р-ром I (титр I устанавливают титрованием р-ром Ba^{2+} в присутствии фталеинкомплексона в качестве индикатора) в присутствии мурексида до желтой окраски р-ра в фиолетовую. 1 *мл* 0,01 *M* р-ра I соответствует 0,7819 *мг* K. Изучено влияние Na (в пределах Na : K = 1,6—25,7) на точность определения 0,3—30 *мг* K; при Na : K ≥ 10 ошибка увеличивается; 5-кратное кол-во Na не влияет на результаты определения K. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 24706.

А. Петренко

57148. Применение 5-окси-4-азафенантрена для определения меди. Якубке (Über die Verwendung des 5-Oxy-4-aza-phenanthrens zur quantitativen Kupferbestimmung. **Jakubke Dieter**), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 1, 6—10 (нем.)

Установлено, что 5-окси-4-азафенантрен (I) осаждает Cu^{2+} из водн. р-ров в форме нерастворимого комплексного соединения, в состав которого Cu и I входят в соотношении 1 : 2. Благодаря чрезвычайно малой растворимости образующегося комплекса и благоприятному фактору пересчета (0,1407) I рекомендуется для весового определения Cu. К анализируемому р-ру прибавляют ∼4 *г* винной к-ты, 20%-ный р-р NaOH до щел. р-ции и при перемешивании по каплям 2—4%-ный спирт. р-р I до желтой окраски р-ра, выдерживают 2 часа и нагревают до 60°. Образующийся желтый объемистый осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, высушивают при 110° и взвешивают. Ошибка определения < 1,5%. Описанный метод дает несколько более точные результаты, чем оксихинолиновый. Присутствие Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, Zn^{2+} и Pb^{2+} определению Cu не мешает. Установлено, что ИК-спектр комплексного соединения Cu с I имеет ряд полос (в области 700—1000 $см^{-1}$), характерных для внутрикомплексных соединений Cu и отсутствующих в ИК-спектре самого I. Показано, что в качестве реактива для фотометрич. определения Cu может быть использована 5-окси-4-азафенантрендисульфокислота (II), образующая с Cu растворимое комплексное соединение красно-фиолетового цвета. Описаны методы получения I и II.

А. Немодрук

57149. Определение меди с помощью диэтилдитиокарбамината свинца. Креймер С. Е., Бутыкин Л. П., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 131—133

Изучена возможность применения диэтилдитиокарбамината Pb (I) (в виде р-ра в $CHCl_3$) в качестве специфич. реактива для Cu, которая, вытесняя Pb из I, переходит в форме диэтилдитиокарбамината Cu (II) в $CHCl_3$-слой и окрашивает его в желтый цвет. Переход Cu в $CHCl_3$-слой происходит количественно при pH ⩽ 4. На полноту извлечения Cu не влияют Co и Ni. В присутствии царской водки и при разбавлении менее чем в 10—15 раз водой окраска II не появляется или исчезает вскоре после ее появления. Окраска II не изменяется в течение 2 мес. При анализе различных материалов методом, основанным на использовании I, получены результаты, хорошо совпадающие с данными других методов. При определении Cu в катодном никеле, 2,5 *г* образца растворяют в HNO_3 (3 : 2), упаривают для удаления окислов и разбавляют водой до определенного объема. 10 *мл* полученного р-ра переносят в делительную воронку, прибавляют 5 *мл* р-ра I (0,1 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ растворяют в воде, прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра KNO_3, 5 *мл* 1 н. KCN и р-р 1 *г* диэтилдитиокарбамината Na в воде, образующийся осадок растворяют в делительной воронке в 250 *мл* $CHCl_3$, водн. слой отбрасывают, $CHCl_3$-слой фильтруют через сухой фильтр и разбавляют хлороформом до

500 *мл*), встряхивают 1—2 мин., сливают $CHCl_3$-слой, прибавляют в делительную воронку 5 *мл* р-ра I, встряхивают 1 мин., сливают и присоединяют $CHCl_3$-слой к 1-му экстракту (эту операцию повторяют до тех пор, пока при последующем встряхивании с I последний не останется бесцветным), прибавляют в делительную воронку 5 *мл* $CHCl_3$, встряхивают, сливают и присоединяют $CHCl_3$ к первым двум экстрактам, разбавляют хлороформом до 25 *мл* и фотометрируют в 1-*см* кюветах с синим светофильтром, используя в качестве р-ра сравнения р-р I в $CHCl_3$. Ф. Судаков

57150. **Весовое определение серебра в форме хромата серебра. Пендсе, Бхаргава, Сант** (Gravimetric determination of silver as silver chromate. Pendse G. P., Bhargava H. D., Sant B. R.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 3, 188—189 (англ.)

Установлена возможность весового определения Ag в форме Ag_2CrO_4. К избытку р-ра K_2CrO_4, разбавленного водой ($\sim$100 *мл*), медленно при непрерывном перемешивании прибавляли р-р $AgNO_3$. Образующийся коричнево-красный осадок отфильтровывали через взвешенный стеклянный фильтр, промывали 3—4 раза холодной водой, растворяли в NH_4OH и полученный р-р кипятили для удаления NH_3. Образующийся зеленовато-черный осадок Ag_2CrO_4 отфильтровывали через тот же фильтр, промывали последовательно холодной водой, очищ. спиртом, абс. спиртом и эфиром, высушивали при 50—60° и взвешивали. Вес высушенного осадка соответствует рассчитанному по ф-ле Ag_2CrO_4. Аналогичные результаты получены при высушивании осадка, промытого только водой, при 110—120°. Избыток осадителя не влияет на состав осадка. При непосредственном взвешивании первоначально образующегося коричнево-красного осадка получаются завышенные результаты. По предположению авторов это коричнево-красное соединение представляет собой смесь Ag_2CrO_4 и твердого р-ра Ag_2CrO_4 с нитратами. Ф. Судаков

57151. **Новая цветная реакция для открытия и определения бериллия с хромсиним К. Калинченко Л. П., Страхов Н. П., Калиниченко И. И.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 22—23

Установлено, что Be^{2+} в аммиачной среде при pH 9—10 с кислотным хромовым синим К (I) образует хорошо растворимое, ярко окрашенное в синий цвет комплексное соединение, пригодное для открытия и фотометрич. определения Be^{2+}. Максимум светопоглощения р-ра чистого I находится в области 580—590 *мμ*, а р-ра комплекса Be^{2+} с I — в области 600—610 *мμ*. Закон Бера соблюдается до $2 \cdot 10^{-6}$ *г/мл* Be. Окраска комплекса возникает моментально и достигает максимума в течение 20—30 сек. при прибавлении аммиачного буферного р-ра после введения всех реактивов и в течение 1—2 мин. при колориметрич. титровании р-ром $BeSO_4$. Описаны методики капельного и дробного открытия Be^{2+} (чувствительность капельного открытия Be^{2+} на бумаге $5 \cdot 10^{-7}$ *г/мл*), а также методика определения Be в Be-бронзе методом стандартных серий. Мешающее влияние других элементов (Cu, Ni, Al, Co, Ba, Mg, Ca, Cd, Zn и др.), дающих с I окрашенные комплексы, устраняют маскированием комплексоном III. Ф. Судаков

57152. **Микроопределение магния в присутствии известных количеств кальция. Хантер** (The microdetelmination of magnesium in presence of known amounts of calcium. Hunter G.), Analyst, 1958, 83, № 983, 93—98 (англ.)

Описано определение Mg и Ca в сыворотке спинномозговой жидкости и неорганич. в-вах, не содержащих посторонних ионов, методом фотометрич. титрования с мурексидом (I) и эриохромовым черным Т (II) в качестве индикаторов. Детально изучено влияние pH, конц-ии индикатора, метанола, определяемых ионов и т-ры. Для определения Ca в кюветы компаратора наливают по 2,5 *мл* р-ра I (5 *мг* I растворяют в 250 *мл* воды) и 0,3 *мл* 1 н. NaOH, перемешивают и устанавливают амперметр на нулевое деление при светофильтре № 110. В правую кювету компаратора вводят анализируемый р-р, а в левую из бюретки прибавляют рабочий р-р $CaCl_2$, содержащий 10 *γ/мл* Ca и приготовленный разбавлением стандартного р-ра $CaCl_2$ (250 *мг* $CaCO_3$ растворяют в 5 *мл* 1 н. HCl, добавляют 1 *мл* 0,1%-ного р-ра этилмеркуритиосалицилата Na и разбавляют водой до 100 *мл*; в 1 *мл* этого р-ра содержится 1 *мг* Ca) до возвращения стрелки амперметра в нулевое положение. Объемы р-ров в обеих кюветах поддерживают постоянными. Содержание Ca определяют по кол-ву рабочего р-ра $CaCl_2$, затраченного на титрование. Для определения суммы Ca + Mg в кюветы компаратора наливают по 2,5 *мл* буферно-индикаторной смеси (к 10 *мл* р-ра II, содержащего 10 *мг* II в 100 *мл* метанола, добавляют 20 *мл* воды и 20 *мл* буферного р-ра, содержащего 85 объемн. ч. 1,5 *M* NH_4OH и 15 объемн. ч. 1,5 *M* NH_4Cl), устанавливают стрелку амперметра на нулевое деление при светофильтре № 204, в правую кювету вводят анализируемый р-р, а в левую из бюретки прибавляют рабочий р-р $MgCl_2$, содержащий 1 *γ/мл* Mg и приготовленный разбавлением стандартного р-ра $MgCl_2$ (100 *мг* Mg-ленты растворяют в 9 *мл* 1 н. HCl, добавляют 0,1%-ного р-ра этилмеркуритиосалицилата Na и разбавляют водой до 100 *мл*; в 1 *мл* этого р-ра содержится 1 *мг* Mg) до возвращения стрелки амперметра в нулевое положение. Кол-во Mg определяют по калибровочному графику, построенному по результатам титрования смесей с известным содержанием Ca и Mg. Средняя ошибка определения Ca 1,6, Mg 2,3%. Р. Моторкина

57153. **Определение магния в присутствии алюминия. Либерман М. В.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 147

Установлено, что для определения Mg в Al-Mg-сплавах, содержащих 10—70% Al, наиболее пригоден метод, основанный на титровании Mg^{2+} р-ром комплексона III после предварительного маскирования Al^{3+} триэтаноламином (I) (РЖХим, 1955, 5762; 1956, 10079). Для получения хороших результатов при анализе следует применять только бледноокрашенные образцы I; образцы, имеющие темную окраску, необходимо очистить перегонкой при остаточном давл. 20 *мм* рт. ст., отбирая фракцию, кипящую в пределах 170—225°. Охлаждение титруемого р-ра до 4—5° повышает резкость перехода окраски индикатора в конце титрования. При определении Mg к 10 *мл* анализируемого р-ра добавляют 250 *мл* воды, 0,5 *г* NH_4Cl и 5 *мл* I, взбалтывают, вводят 5 *мл* аммиачного буферного р-ра (54 *г* NH_4Cl + 350 *мл* 25%-ного NH_4OH + вода до 1 *л*) и 5 капель ($\sim$0,1 *мл*) р-ра эриохромового черного Т, охлаждают и титруют 0,1 н. р-ром комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в зеленовато-синюю. Ф. Судаков

57154. **Быстрый метод определения магния в основных шлаках. Эндо, Хаттори** (Endo Yoshihide, Hattori Kunihiro), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 4, 243—245 (японск.)

Описан метод определения Mg в основных шлаках в присутствии Fe, Mn и Al. Анализируемую пробу 0,1 *г* растворяют в 10 *мл* HNO_3 (1 : 1), прибавляют 100 *мл* горячей воды, 20 *мл* 50%-ного р-ра CH_3COONH_4, 30 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, кипятят 2 мин., фильтруют, промывают горячей водой, прибавляют к фильтрату 10 *мл* 50%-ного р-ра винной к-ты (для маскирования Al), 10 *мл* 20%-ного р-ра Na_2SO_3, NH_4OH до щел. р-ции, 15 *мл* 20%-ного р-ра KCN и нагревают (для восстановления Fe и Mn и устранения их мешающе-

го действия). Бесцветный р-р охлаждают, устанавливают pH на уровне 10 с помощью NH_4OH и быстро титруют 0,01 *M* р-ром комплексона III в присутствии эриохромового черного Т в качестве индикатора. Этим методом успешно определяют 8,44—10,61% MgO в присутствии до 21% Fe, 2,41% Al_2O_3, 15,96% MnO и 43,6% CaO. А. Петренко

57155. **Быстрый метод определения магния в лигатуре Mg + FeSi. Евко А. В.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 147—148

Установлено, что из достаточно тонко измельченной лигатуры Mg + FeSi (просев через сито № 270) Mg количественно экстрагируется разб. р-ром HCl (1 : 10) при непродолжительном кипячении (~ 10 мин.). На этой основе разработан метод определения Mg в лигатуре. К 0,2—0,5 *г* пробы прибавляют 60 *мл* воды и при взбалтывании 12 *мл* конц. HCl, кипятят 15 мин., обрабатывают аммиаком и бромной водой и вновь кипятят 1—2 мин. Выделившиеся гидраты полуторных окислов вместе с нерастворившимся остатком лигатуры (FeSi) отфильтровывают через фильтр, промывают горячей водой и отбрасывают. Фильтрат (⩽200 *мл*) нагревают до 70—80°, прибавляют избыток р-ра оксихинолина и NH_4OH до отчетливого запаса, взбалтывают 1—2 мин., отстаивают 5—6 мин. и фильтруют через ватный фильтр, плотно вставленный в бумажный фильтр диам. 11—12 *см*, кончик которого срезан. Колбу и фильтр промывают теплой водой, содержащей NH_4OH. Носик воронки закрывают куском ваты, воронку вставляют в колбу, в которой производилось осаждение, и осадок оксихинолината Mg растворяют в HCl (1 : 10), промывая фильтр холодной водой. Определение Mg заканчивают броматометрич. или комплексонометрич. методами. Продолжительность анализа 35—40 мин. Ф. Судаков

57156. **Кислотный хромтемносиний и кислотный хромсиний К как индикаторы при трилонометрическом определении кальция. Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 23—25

Установлена возможность использования кислотного хромового темно-синего и кислотного хромового синего в качестве индикаторов при комплексонометрич. титровании Ca^{2+} и Mg^{2+} в одной пробе при различных pH. Адсорбцию Ca^{2+} на $Mg(OH)_2$, наблюдающуюся при высоком содержании Mg^{2+} в пробе, уменьшают введением в титруемый р-р сахара, связывающего Ca^{2+} в растворимый сахарат. При определении Ca и Mg в карбонатных породах 0,1 *г* анализируемой пробы растворяют при нагревании в возможно меньшем объеме HCl (1 : 1), прозрачный р-р (если р-р мутный, то его фильтруют) нейтрализуют щелочью по конго красному, вводят 5 *мл* 2 н. р-ра щелочи, разбавляют водой до ~100 *мл*, через 1—2 мин. прибавляют несколько капель р-ра одного из индикаторов и титруют 0,1 или 0,001 н. р-ром комплексона III до перехода красной окраски р-ра в сине-сиреневую (определяют Ca). При большом кол-ве Mg и растянутости точки перехода в титруемый р-р перед добавлением щелочи вводят 2 *мл* 2%-ного р-ра сахара. Затем к оттитрованному р-ру прибавляют 5 *мл* 2 н. HCl, перемешивают до полного растворения $Mg(OH)_2$ (окраска р-ра при этом становится розовой), прибавляют 5—6 *мл* аммиачного буферного р-ра (pH ~ 10) и продолжают титрование р-ром комплексона III до перехода розовой окраски р-ра в синюю (определяют Mg). При определении Ca и Mg в стандартных образцах известняка, магнезита и доломита получены удовлетворительные результаты. Ф. Судаков

57157. **Пламеннофотометрическое определение кальция, стронция и бария при их одновременном присутствии. Шукнехт, Шинкель** (Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander. Schuhknecht W., Schinkel H.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 1, 23—33 (нем.)

Анализ производят на фотометре Шукнехта при возбуждении спектров в ацетилено-воздушном пламени. Возможно применение монохроматора с фотоумножителем и пламени из смеси H_2 и O_2. Градуировочные графики для чистых р-ров каждого элемента прямолинейны в пределах 0—50 *мг* на 100 *мл*. Предварительно находят поправочные коэф. (ПК) для учета мешающего взаимного влияния Ca, Sr и Ba, исходя из аддитивности излучения. При проведении анализа сначала находят по градуировочным графикам «валовую» конц-ию каждого элемента и по ПК вычисляют приближенные конц-ии. Последние уточняют созданием «вилки», т. е. измерением двух р-ров, в одном из которых бóльшая, а в другом мéньшая конц-ии, по сравнению с приближенной. Оба р-ра содержат мешающие элементы в конц-иях, равных приближенным значениям. Определение Ca в присутствии больших кол-в Ba производят по линии 622 *мμ*, а если в анализируемом р-ре содержится много Sr, то — по 533 *мμ*. Для Sr при высоких содержаниях Ba применяют полосу 671 *мμ*, при значительных кол-вах Ca — линию 460,7 *мμ*. Ba определяют по линии 873 *мμ*. Анализируемый р-р должен быть освобожден от тяжелых металлов, SiO_2, PO_4, Li и K. Приведены примеры анализа р-ров. Ошибка анализа 3—10%. Т. Гуревич

57158. **Производные 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты как реактивы для фотометрического определения цинка. Лидделл, Вильямс** (Derivatives of 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid as reagents for the colorimetric determination of zinc. Liddell H. F., Williams Sylvia M.), Analyst, 1958, 83, № 983, 111—113 (англ.)

Установлена возможность применения некоторых красителей (производных 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты) в качестве чувствительных реактивов для фотометрич. определения Zn. Показано, что наиболее чувствительными реактивами на Zn являются красители: солохромовый красный ERS (1-(5-окси-3-метил-1-фенилпиразолилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота) (определяемый минимум 0,0025—1 *γ/мл* Zn) и устойчивый хромцианиновый B (1-(2-окси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота) (определяемый минимум 0,5—4 *γ/мл* Zn). Проверено влияние ряда катионов и установлены предельно допустимые их конц-ии. Р. Моторкина

57159. **Определение цинка в железных рудах в присутствии кобальта. Умэдзаки** (Umezaki Yoshimi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 37—42 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что для определения Zn в Fe-рудах в присутствии Co в большинстве случаев пригоден полярографич. метод. Однако этот метод имеет недостатки, заключающиеся в том, что при осаждении Fe аммиаком вместе с $Fe(OH)_3$ соосаждается некоторое кол-во Zn, и в том, что вследствие близости значений $E_{1/2}$ Co и Zn полярографич. волна Zn частично перекрывается волной Co. Для получения хороших результатов рекомендована следующая методика. Анализируемую пробу растворяют в HCl, из р-ра удаляют SiO_2, фильтрат выпаривают досуха на водяной бане и остаток растворяют в 5 *мл* 2 н. HCl. Полученный р-р пропускают через колонку с анионитом дауэкс-1X8 и элюируют сначала 2 н. р-ром HCl до получения 80 *мл* элюата, а затем 0,5 н. р-ром HNO_3 снова до получения 80 *мл* элюата. 1-й элюат содержит Co и почти все Fe, а 2-й — Zn и следовые кол-ва Fe. 2-й элюат нейтрализуют р-ром NaOH, прибавляют 6 *мл* 4 н. HCl и 10 *мл* пиридина (1 : 1) (осаждаются оставшиеся

[сле]ды Fe), разбавляют водой до 100 *мл* и р-р над [оса]дком используют для полярографич. определения Zn. Соосаждение Zn с $Fe(OH)_3$ при этой методике [ни]чтожно мало. Описанный метод особенно пригоден [для] определения $< 1\%$ Zn. Резюме автора

57160. **О новом реактиве для фотометрического определения галлия — галлионе. Сообщение I. К вопросу о влиянии заместителей на свойства органических реактивов.** Лукин А. М., Заварихина Г. Б., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 1, 66—71 (рез. англ.)

Изучено влияние заместителей на аналитич. свойства ряда азокрасителей. Установлено, что в отличие от не имеющего какого-либо аналитич. значения продукта сочетания (в щел. среде) аш-к-ты с диазосоединением из *о*-аминофенола, некоторые его замещенные пригодны (по чувствительности, контрастности и устойчивости окраски и другим свойствам) для фотометрич. определения Ga. Из этих замещенных продукт сочетания аш-к-ты с диазосоединением из 2-амино-4-нитро-6-хлорфенола, названный галлионом (2-окси-3-хлор-5-нитробензол-(1-азо-2′)-1′-окси- 8′ -амино-нафталин-3′,6′-дисульфокислота), является наиболее ценным реактивом на Ga. Сделали вывод, что введение заместителей в молекулы изученных азокрасителей приводит к такому изменению аналитич. свойств получаемых соединений по сравнению со свойствами исходных незамещенных соединений, не имеющих какого-либо практич. значения, в результате которого эти исходные соединения даже при наличии мало специфичной реагирующей группировки превращаются в ценные реактивы. Резюме авторов

57161. **Определение редкоземельных элементов в очищенных соединениях тория и урана. Химическое отделение и спектральное определение.** Фелдман, Элленберг (Cetain rare earths in purified thorium and uranium preparations. Chemical isolation and spectrographic determination. Feldman Cyrus, Ellenburg Janus Y.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 418—422 (англ.)

Разработан спектральный метод определения $1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-2}\%$ редкоземельных элементов (РЗЭ): Ce, Dy, Eu, Gd, La, Nd и Sm — с предварительным хим. отделением РЗЭ. При выделении РЗЭ из ThO_2 анализируемую пробу, содержащую 20 *г* Th, растворяют в Pt-чашке в 200 *мл* HNO_3 (1 : 1) с добавкой 3 капель 5%-ной HF при нагревании на паровой бане в течение ~90 мин. и р-р упаривают до выделения кристаллов $Th(NO_3)_4\cdot12H_2O$, который растворяют в миним. кол-ве HNO_3 (~45 *мл*). Полученный р-р медленно и при энергичном перемешивании вливают в абс. диэтиловый эфир (I), взятый в таком кол-ве, чтобы в конечном р-ре соотношение I : HNO_3 = 100 : 12,5, к р-ру прибавляют 2 *г* целлюлозной пульпы (пульпу готовят из фильтровальной бумаги и обрабатывают 11,5%-ным р-ром HNO_3 в I) и перемешивают в течение 10 мин. Целлюлозную пульпу отфильтровывают и промывают 5 раз порциями по 100 *мл* р-ра HNO_3 в I. РЗЭ из целлюлозы выделяют добавлением 100 *мл* HNO_3 (pH 2). Р-р разбавляют конц. HNO_3 до pH 1 (во избежание образования колл. осадка Th). Остаток Th вместе с Pb, Zr и Sc экстрагируют в течение 5 мин. р-ром теноилтрифторацетона (II) в керосине при 60°, pH р-ра увеличивают до 4,5, экстрагируют РЗЭ (совместно с Y) свежей порцией р-ра II и реэкстрагируют из органич. фазы добавлением 15 *мл* 1 *М* HCl. Полученный р-р упаривают досуха, растворяют в небольшом кол-ве HNO_3, прибавляют 75 *μл* р-ра 10 *γ/мл* Zn (для предотвращения смещения градуировочных графиков при изменении взаимных соотношений РЗЭ) и 100 *μл* р-ра 100 *γ/мл* Pd (внутренний стандарт), объем р-ра доводят до 1 *мл* и р-р подвергают спектральному анализу. При выделении РЗЭ из $UO_2(NO_3)_2\cdot6H_2O$ конц-ия HNO_3 в I должна быть 4,76% вместо 11,5%. Графитовые электроды обтачивают до диам. 0,3 *мм* и обрабатывают в 2%-ном бензиновом р-ре «плицена». На торцы этих электродов наносят по 20 *μл* анализируемого р-ра. Подсушенные электроды устанавливают в спец. камере (РЖХим, 1957, 31014). Спектры возбуждают в атмосфере Ar (20%) и O_2 (80%) в высоковольтной искре (0,005 *μф*, 60 *μгн*, 5,5 *а*), настроенной на 20—23 пробоя за полупериод. Спектры фотографируют на дифракционном спектрографе в области 3100—4500 Å с обратной дисперсией 2,5 Å/*мм*. Приведены аналитич. пары линий и определяемые конц-ии для всех элементов. Средняя величина ошибки, характеризующая воспроизводимость, составляет 1,3%. Б. Львов

57162. **Анализ редкоземельных элементов. I. Спектрофотометрическое определение празеодима, неодима и самария в оксалате лантана.** Муто, Мамия (Muto Giichi, Mamiya Masato), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, **7**, № 1, 21—24 (японск.; рез. англ.)

Спектрофотометрическое определение Pr, Nd и Sm в оксалате La, используемом в оптич. промышленности, при простом растворении анализируемой пробы в минер. к-те невозможно, так как определяемые кол-ва этих элементов слишком малы. Авторами установлено, что Pr, La, Sm и Nd реагируют с оксихинолином с образованием осадков при pH 3,98; 4,20; 4,38 и 4,58 соответственно. На основании этого La легко можно удалить фракционным осаждением оксихинолином, после чего Pr, Nd и Sm можно определить спектрофотометрич. методом. Этот метод пригоден для технич. анализа. Резюме авторов

57163. **Титрование гидрохиноном и подобными восстановителями. V. Определение церия в фармацевтических препаратах.** Крейзова, Симон, Зыка. **VI. Использование реакции взаимодействия четырехвалентного церия с солями двухвалентного марганца.** Мраз, Симон, Зыка (Titrace hydrochinonem a podobnými redukujícími činidly. V. Stanovení ceru ve farmaceutických přípravcích. Krejzová Emilie, Simon Vladimír, Zýka Jaroslav. VI. Využití reakce čtyrmocného ceru s manganatými solemi. Mrás Ladislav, Simon Vladimír, Zýka Jaroslav), Českosl. farmac., 1957, **6**, № 8, 438—440 (чешск.; рез. русск., англ., нем.); Chem. listy, 1957, **51**, № 10, 1828—1831 (чешск.)

V. Разработан новый метод определения Ce в таблетках Вомитин СПОФА, содержащих оксалат Ce, и в р-ре Хемоцер БОТИКА, содержащем нитрат Ce в смеси с какодилатом Na и никетамидом. Принцип метода состоит в окислении Ce(3+) до Ce(4+) персульфатом в кислой среде при каталитич. действии Ag^+. Образующийся Ce(4+) титруют р-ром гидрохинона (I) визуально с применением ферроина в качестве индикатора. При определении Ce в препарате Хемоцер необходимо или разрушить предварительно органич. соединение (сожжение) и удалить As, или произвести минерализацию, или выделить Ce (3+) в форме оксалата; последний способ выделения Ce наиболее удобен. Титрованием определяется истинное содержание Ce в пробе, тогда как весовым методом определяют также содержание остальных лантанидов. Спектральным анализом установлено присутствие La и Y в некоторых препаратах Хемоцера. Описанные методы пригодны для контрольных целей.

Резюме авторов

VI. Разработан метод избирательного определения Ce^{4+} в присутствии сильных окислителей, в частности $Cr_2O_7^{2-}$, основанный на р-ции $2Ce^{4+} + Mn^{2+} + 2H_2O = 2Ce^{3+} + MnO_2 + 4H^+$. Анализируемый р-р, содержащий наряду со свободной H_2SO_4 50—200 *мг* $Ce(SO_4)_2$, нейтрализуют до кислотности 0,2—0,4 н., при-

бавляют 20 *мл* насыщ. р-ра K_2SO_4 (общий объем р-ра должен быть ⩽ 30—40 *мл*), нагревают до кипения, прибавляют 20 *мл* 0,1 н. $MnSO_4$, кипятят непродолжительное время, охлаждают и выделившуюся $Mn(OH)_2$ отфильтровывают. При описанных условиях р-ция между Ce^{4+} и Mn^{2+} протекает количественно и весьма избирательно для Ce^{4+}, причем $MnO(OH)_2$ выделяется в хорошо фильтруемой форме. Определение Mn (4+) (кол-во которого эквивалентно кол-ву присутствующего Ce^{4+}) в осадке производят косвенным или прямым редуктометрич. титрованием р-ром I или комплексометрич. титрованием. В 1-м случае осадок растворяют в 4 н. H_2SO_4, содержащей избыток 0,1 н. р-ра **I**, конц-ию H_2SO_4 доводят до ~2 н. и избыток I оттитровывают 0,1 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ потенциометрически или визуально с ферроином в качестве индикатора. Прямое потенциометрич. титрование Mn (4+) р-ром I в среде 2 н. H_2SO_4 является менее подходящим. Во 2-м случае Mn (4+) предварительно восстанавливают до Mn (2+) прибавлением р-ра $(NH_2OH)_2H_2SO_4$, затем к р-ру прибавляют избыток 0,1 *M* р-ра комплексона III и буферный аммиачный р-р с pH 10 и избыток комплексона III оттитровывают 0,1 *M* р-ром $MgSO_4$ в присутствии эриохромового черного Т в качестве индикатора. Мешают некоторые катионы, адсорбированные на осадке $MnO(OH)_2$, а также сильногидролизуемые ионы. $Cr_2O_7^{2-}$, VO_3^- и NO_3^- не мешают. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 57214. Karel Kámen

57164. Отделение и определение плутония методом жидкостной экстракции. Мур, Хадженс (Separation and determination of plutonium by liquid-liquid extraction. Moore F. L., Hudgens J. E., Jr), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1767—1770 (англ.)

Разработан радиохим. метод определения Pu с предварительным экстракционным отделением Pu от других элементов с помощью 0,5 *M* р-ра 2-теноилтрифторацетона (I) в ксилоле. Для перевода Pu в мономерную форму, экстрагирующуюся р-ром I, аликвотную порцию анализируемого р-ра обрабатывают конц. HNO_3 при нагревании или осаждают Pu с помощью HF и LaF_3 (носитель), растворяя полученный осадок в 2 *M* HNO_3 в присутствии $Al(NO_3)_3$ (для связывания F^-). В последнем случае Pu одновременно отделяется также от мешающих анионов (SO_4^{2-}, PO_4^{3-}). 1 *мл* р-ра, содержащего Pu в мономерной форме, помещают в колбу емк. 10 *мл*, прибавляют 3 *мл* 2 *M* HNO_3 и 1 *мл* 1 *M* $NH_2OH \cdot HCl$, нагревают 5 мин. при ~80° и прибавляют 1 *M* HNO_3 до общего объема р-ра ~5 *мл*. Р-р переносят в делительную воронку емк. ~30 *мл* (колбу споласкивают 2 *мл* 1 *M* $NaNO_2$), выдерживают до прекращения выделения окислов N, прибавляют равный объем 0,5 *M* р-ра I в ксилоле, встряхивают 10 мин. и отделяют водн. слой. К органич. слою (ОС) прибавляют 7 *мл* 1 *M* HNO_3 и встряхивают 3 мин. для извлечения из ОС частично экстрагировавшихся редкоземельных элементов и Th; водн. слой отбрасывают. Для отделения Pu от перешедших вместе с ним в ОС радиоактивных Zr, Pa и Fe его реэкстрагируют встряхиванием ОС с равным объемом 10 *M* HNO_3 в течение 2 мин. Если водн. р-р имеет слишком высокую γ-активность, затрудняющую измерение кол-ва Pu, то к полученному реэкстракту прибавляют равный объем 0,5 *M* р-ра I в ксилоле и встряхивают в течение 5 мин. При этом последние следы радиоактивных Zr и Pa переходят обратно в ОС. Аликвотную порцию водн. слоя выпаривают досуха на мишени из платины или нержавеющей стали, прокаливают и содержание Pu определяют с помощью γ-счетчика. Описанным методом выделяется ~99% Pu при одновременном отделении Pu от всех элементов, за исключением Np^{239}, не являющегося γ-излучателем и не мешающего поэтому определению Pu. А. Немодрук

57165. Точное определение плутония методом дифференциальной спектрофотометрии. Филлипс (Precise determination of plutonium by differential spectrophotometry. Phillips G.), Analyst, 1958, 83, № 983, 75—79 (англ.)

Описано определение миллиграммовых кол-в Pu в металлич. Pu и в Pu-Th-сплавах по светопоглощению Pu^{3+}, восстановленного гидроксиламином, при 565 *мμ*. Для построения калибровочного графика несколько образцов свежеобрезанного металлич. Pu (8—14 *мг*) растворяют в HCl, добавляя по каплям такое кол-во HCl, чтобы конечная конц-ия HCl в р-ре была 1 *M*. Полученный р-р нагревают в течение нескольких минут, охлаждают, прибавляют твердый $NH_2OH \cdot HCl$ до конц-ии 5% по весу, выдерживают в течение 1 часа при 25 ± 0,02°, разбавляют до определенного объема 5%-ным р-ром $NH_2OH \cdot HCl$ (50 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ растворяют в воде, добавляют 90 *мл* HCl и разбавляют водой до 1 *л*) и спектрофотометрируют при 565 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения самый разбавленный из полученных анализируемых р-ров. Анализируемый образец сплава растворяют аналогичным способом (конц-ия Pu в р-ре должна быть такой, чтобы оптич. плотность была < 1) и спектрофотометрируют, используя в качестве р-ра сравнения р-р, оптич. плотность которого наиболее близка к оптич. плотности анализируемого р-ра. Присутствие Th, U, Ca и Ce(3+) не мешает определению; Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+} с помощью $SnCl_2$. Ошибка определения 10,05%. Р. Моторкина

57166. Быстрые методы анализа металлов и минерального сырья. IV. Полярографическое определение германия. Шульцек, Готфрид (Rychlé metody v analyse kovů a nerostných surovin. I. Polarografické stanovení germania. Šulcek Zdeněk, Gottfried Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2010—2016 (чешск.)

Ge^{4+} дает волну восстановления в р-рах с pH > 5. Наиболее хорошо выраженные волны при —1,55 *в* (по отношению к насыщ. Hg_2Cl_2-электроду) получаются на фоне Na_2CO_3, Na_2CO_3 и комплексона III (или K_2CO_3 и KCN). Высота волны Ge увеличивается с возрастанием конц-ии Na_2CO_3. Присутствие небольших кол-в SiO_2 определению Ge не мешает, но в присутствии больших кол-в SiO_2 волна Ge совершенно подавляется; поэтому SiO_2 необходимо предварительно удалить щел. осаждением. Ионы NO_3^- в отличие от SO_4^{2-} вызывают искажение волн Ge. При высоких конц-иях Cl^- потенциал полуволны волны Ge сдвигается в сторону более положительных значений. С возрастанием конц-ии Cl^- высота волны Ge увеличивается вплоть до предельного значения и затем уже не изменяется. Поэтому полярографирование необходимо вести с р-рами с приблизительно одной и той же конц-ией Cl^-. Полярографич. определению Ge мешает присутствие V и As (3+); As (5+) не мешает. При осаждении гидроокисей Fe и Al германий адсорбируется на осадке. При фильтровании р-ра через бумажные фильтры наблюдается искажение и понижение полярографич. волны Ge. Для минералов, содержащих мало Fe, хорошие результаты получаются при щел. сплавлении; особенно предпочтительно сплавление с NaOH в присутствии небольшого кол-ва Na_2O_2 в Ni-тигле. Плав нейтрализуют серной и соляной к-тами и отгоняют $GeCl_4$. При более низких содержаниях Ge оказывается выгодным экстрагирование Ge при помощи CCl_4. Приведены подробные методики полярографич. определения Ge (при —0,1 *в*) в золе газовых заводов, минералах (сфалерит и тетраэдрит) и промышленных дистиллятах. Сообщ. III, РЖХим, 1958, 28439. Petr Zuman

57167. Метод определения германия в рудах, углях и промышленных отходах. Назаренко В. А., Ле-

бедева Н. В., Равицкая Р. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 9—13

На основании литературных сведений и результатов собственного исследования разработан общий метод определения Ge, пригодный для анализа всех Ge-содержащих материалов. Метод заключается в экстрагировании Ge четыреххлористым углеродом из р-ра, 9 н. по HCl, реэкстрагировании водой и фотометрировании с фенилфлуороном при 530 *мμ* (зеленый светофильтр). По мнению авторов, общим способом озоления угля и продуктов его переработки, применимым к самым разнообразным органич. материалам и не приводящим к потере Ge, является сжигание анализируемого в-ва со смесью CaO и $Ca(NO_3)_2$. При уменьшении кол-ва CCl_4 (соотношение 9 н. $HCl : CCl_4 = 5:1$ вместо прежнего 1 : 1) в результате однократного экстрагирования в CCl_4 переходит 99,5—100% Ge. Реэкстракция Ge из CCl_4 в воду проходит также легко: при 2-кратной обработке порциями воды по 6 *мл* из 20 *мл* CCl_4 Ge количественно переходит в водн. фазу. Указанным методом можно определять 0,5 γ Ge в 1 *г* пробы (т. е. $5-10^{-5}$% Ge). Приведены подробные методики разложения проб угля и кокса, смол, окисных и силикатных руд, сульфидных руд, золы хлоридсодержащих углей и металлургич. пылей, промышленных полупродуктов и отходов, содержащих металлич. частицы, а также методики экстракционного отделения и фотометрич. определения Ge.

Ф. Судаков

57168. **Потенциометрическое определение свинца.** Саксена (Potentiometric determination of lead. Saxena Ram Sahai), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 3, 194—197 (англ.)

Потенциометрически изучена р-ция между $Pb(NO_3)_2$ и $K_4Fe(CN)_6$. Титрование производили при различных конц-иях $Pb(NO_3)_2$ и $K_4Fe(CN)_6$, используя в качестве титрующего реактива как $Pb(NO_3)_2$, так и $K_4Fe(CN)_6$. Для создания феррицианид-ферроцианидного электрода при титровании использовали р-р $K_4Fe(CN)_6$, содержащий 1% $K_3Fe(CN)_6$. В качестве индикаторного электрода применяли блестящую Pt-фольгу, которую посредством солевого (насыщ. р-р NH_4NO_3) мостика соединяли с насыщ. Hg_2Cl_2-электродом. Объем титруемого р-ра составлял 20 *мл*. Установлено, что в конечной точке титрования, определяемой по максим. значению *dE/dc*, мол. соотношение $K_4Fe(CN)_6 : Pb(NH_3)_2 = 1:2$, что соответствует образованию $Pb_2Fe(CN_6)$. Кривые потенциометрич. титрования имеют правильную форму. Присутствие 10—20% C_2H_5OH в титруемом р-ре не оказывает заметного влияния как на форму кривых титрования, так и на величину скачка потенциала в конечной точке титрования. При титровании в спирт. среде наблюдается более полное совпадение конечной точки с теоретич. точкой эквивалентности, это, по-видимому, связано с тем, что в присутствии в титруемом р-ре значительных кол-в C_2H_5OH уменьшается растворимость $Pb_2Fe(CN)_6$ и подавляется адсорбция реагируемых ионов осадком $Pb_2Fe(CN)_6$. В присутствии электролитов (напр., KNO_3 и NH_4NO_3) величина скачка потенциала сильно уменьшается и при титровании в разб. р-рах скачка не наблюдается совсем; это, по мнению автора, обусловлено образованием комплексов $Pb(NO_3)_2$ с KNO_3 и NH_4NO_3. Описанный метод потенциометрич. титрования прост, быстр, дает точные, воспроизводимые результаты и пригоден для определения Pb в умеренно конц. р-рах; ошибка при титровании в водн. р-рах ~1%, а при титровании в присутствии C_2H_5OH еще меньше.

Ф. Судаков

57169. **Спектральный анализ с помощью универсального генератора. V. Определение свинца в цинке высокой чистоты.** Ясуда (Yasuda Kazuo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 12, 768—774 (японск.; рез. англ.)

Спектры возбуждают между верхним подставным электродом и металлич. образцом при емкости в колебательном контуре 60 *μф* и индуктивности 400 *μгн*. Исследованы процессы, происходящие на электродах во время возбуждения спектров в дуговом разряде. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе 0—24. Наиболее чувствительной оказалась линия Pb 4057,8 A, по которой определяют до 0,0001% Pb с достаточной точностью. Градуировочные графики, построенные в логарифмич. масштабе с учетом фона, прямолинейны. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 14216. Б. Л.

57170. **Микрометод электролитического определения свинца в медных сплавах.** Сейнт (A micro procedure for the electrolytic determination of lead in copper-base alloys. Saint H. C. J.), Analyst, 1958, 83, № 983, 88—92 (англ.)

Для электролитич. выделения Pb использован несколько видоизмененный электролизер Бенедетти — Пихлера с цилиндрич. сетчатым Pt-катодом, отделенным от Pt-анода стеклянной диафрагмой. Анод в виде спирали наматывается на тонкую стеклянную трубку, через которую во время электролиза для перемешивания р-ра пропускают воздух. PbO_2 выделяют из азотнокислого р-ра при т-ре 80°, напряжении 2 *в* и плотности тока 8 *ма/см²*. Анализируемый сплав растворяют в р-ре, содержащем 25 об.% конц. HNO_3. Полученный р-р выпаривают досуха на глицериновой бане при 105° и остаток растворяют в р-ре, содержащем 1 об.% конц. HNO_3. После 20-минутного электролиза анод с осадком PbO_2 промывают холодной водой, высушивают при 180° в течение 15 мин., охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Метод пригоден для анализа сплавов, особенно латуней, содержащих ~3% Pb; ошибка определений ~2%. Если анализируемый сплав содержит Mn, то электролиз проводят на холоду, используя в качестве электролита р-р, содержащий 3 об.% HNO_3. В присутствии As получаются завышенные результаты. Присутствие 1% Si и 0,1% P (в форме фосфата) не мешает; в присутствии 3% Sn и 0,1% Bi получаются несколько завышенные, а в присутствии 0,1% Sb — несколько заниженные результаты.

Н. Полянский

57171. **Быстрый метод определения титана в руде.** Ху Чжи-фан, Хуасюэ шицзе, 1957, № 12, 555 (кит.)

Описан простой и быстрый метод определения Ti в руде, основанный на восстановлении Ti^{4+} с помощью гранулированного Zn без применения редуктора и титровании образующегося Ti^{3+} с помощью Fe^{3+} в присутствии NH_4SCN в качестве индикатора. Анализируемую пробу разлагают сплавлением с Na_2CO_3 и KNO_3 в Pt-тигле или с Na_2O_2 в Ag-тигле или с Na_3BO_3 и Na_2O_2 в Ni-тигле. Плав выщелачивают водой, фильтруют, гидроокиси Fe и Ti растворяют в HCl и р-р разбавляют соляной к-той (1 : 1) до 100 *мл*. К 20—25 *мл* этого р-ра прибавляют 6—8 *г* гранулированного Zn и колбу закрывают пробкой, снабженной узкой стеклянной трубкой. Через 10 мин. к р-ру добавляют 15 *мл* конц. HCl и по окончании видимой р-ции 5 *мл* бензола (для предохранения р-ра от окисления кислородом воздуха), колбу закрывают пробкой, охлаждают до 20—25°, приливают 1 *мл* насыщ. р-ра NH_4SCN и титруют 0,05 н. р-ром $FeCl_3$. 1 *мл* 0,05 н. $FeCl_3$ соответствует 0,003995 *г* TiO_2. Наиболее точные результаты получаются при содержании в анализируемом р-ре $\geqslant 10$ *мг* TiO_2 (абс. ошибка ±0,05%). При содержании в р-ре > 2% TiO_2 относительная ошибка составляет 1,15—2,50%.

А. Петренко

57172. **Колориметрическое определение титана в легированных сталях методом добавок.** Лазарев

А. И., Лазарева В. И., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 145—146

Метод добавок, используемый обычно при полярографич. определениях, применен для фотометрич. определения Ti в сталях. Анализируемый образец стали 0,25 *г* растворяют при нагревании в 50 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), прибавляют по каплям HNO_3 (уд. в. 1,4) до прекращения вспенивания, кипятят для удаления окислов N, охлаждают и разбавляют водой до 100 *мл*. Отбирают 3 аликвотные порции полученного р-ра по 25 *мл* в колбы емк. 50 *мл*; в 1-ю и 2-ю колбы прибавляют по 2 *мл* 3%-ной H_2O_2, во 2-ю колбу прибавляют кроме того 0,05—1 *мг* Ti в виде р-ра сульфата Ti; во все 3 колбы приливают по 3 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,7) для маскирования Fe^{3+}, разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют в 3-*см* кювете со светофильтром с максим. пропусканием при 400 *мμ* (РЖХим, 1955, 29123). Оптич. плотности р-ров 1-й и 2-й колб (соответственно D_1 и D_2) измеряют, используя в качестве р-ра сравнения р-р 3-й колбы. Кол-во Ti (в *г*) X вычисляют по ф-ле $X = aD_1 l(D_2 - D_1)$, где a — кол-во Ti в *г*, добавленное во 2-ю колбу. Метод добавок может быть использован и для определения других элементов в сложных смесях. Ф. Судаков

57173. Комплексометрическое определение тория с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в качестве индикатора. Бусев А. И., Киселева Л. В., Черкесов А. И., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 13—16

Анализируемый р-р, содержащий 2—10 *мг* Th, разбавляют водой до конц-ии Th 1—2 *мг/мл*, прибавляют 3—5 капель 0,1%-ного метанольного р-ра 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (I) и несколько капель 1 *M* NH_4OH до появления оранжево-красной окраски и титруют 0,01 или 0,1 *M* р-ром комплексона III до зеленовато-желтой окраски р-ра. В присутствии посторонних ионов к анализируемому р-ру прибавляют 3—5 капель I и, если при этом появляется розовая или красная окраска, свидетельствующая об образовании комплексов посторонних металлов с I, прибавляют 1—2 капли 1 н. HCl до появления желто-оранжевой окраски и затем титруют 0,01 *M* р-ром комплексона III до зеленовато-желтой окраски р-ра. Титрованию Th^{4+} не мешают щел. и щел.-зем. элементы, Zn, Cd, Mn, Cr (при $\leqslant$ 2,5 *мг/мл* Cr^{3+} и $\leqslant$ 0,6 *мг/мл* Cr (6+)), Al (при pH 2,5), U, La, Ce (3+), Fe (в присутствии аскорбиновой к-ты), SO_4^{2-}, следовые кол-ва Ce (4+), Sn (2+) и Pb. Мешают Ti, Zr, Ni, Bi, In, V и анионы, образующие с Th^{4+} осадки или комплексные соединения (PO_4^{3-}, F^-, $C_2O_4^{2-}$). При определении Th в синтетич. смеси, соответствующей по составу монацитовому песку, но без PO_4^{3-}, получены удовлетворительные результаты. Ф. Судаков

57174. Определение ванадия в чистом алюминии. Эрдей, Сабадвари (Bestimmung von Vanadium in Reinaluminium. Erdey L., Szabadváry F.), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 6, 429—434 (нем.)

Разработан простой и быстрый метод фотометрич. определения V в чистом Al с помощью вариамина синего (I). 1 *г* Al (содержащего 0,004—0,05% V) растворяют в 25 *мл* HCl (1 : 1) и р-р упаривают на водяной бане почти досуха. Если р-р был мутным (в случае большого содержания Si), то к остатку после упаривания снова прибавляют HCl (1 : 1), фильтруют, промывают разб. р-ром HCl (1 : 1) и фильтрат упаривают почти досуха. К остатку прибавляют 20 *мл* буферного р-ра с pH 3 (925 *мл* 0,1 н. CH_3COOH и 75 *мл* 0,1 н. CH_3COONa), 0,1 н. $KMnO_4$ до розовой окраски р-ра (для окисления всего V до V^{5+}), 1—2 *мл* 0,1 н. $H_2C_2O_4$, нагревают (для разрушения избытка $KMnO_4$), прибавляют 6 *мл* комплексона III (50 *мг/мл*) для маскирования Fe^{3+} и 4 *мл* 0,5%-ного р-ра хлоргидрата I, разбавляют буферным р-ром до 50 или 100 *мл* и через 5 мин. синий р-р фотометрируют со светофильтром S 57. Ошибка определения < 25%. А. Немодрук

57175. Фотометрическое определение тантала в титане и его сплавах при помощи реагента арсеназо. Никитина Е. И., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 72—78 (рез. англ.)

Разработан фотометрич. метод определения Ta с реактивом арсеназо (I) в тартратных р-рах. Установлено, что I образует растворимое, окрашенное в фиолетовый цвет соединение с Ta в сильнокислых, преимущественно солянокислых р-рах. Комплекс Ta с I образуется также в тартратных и цитратных р-рах и устойчив при нагревании до 100°. Комплекс Ti с I полностью разрушается в сильнокислых (HCl) р-рах и не мешает фотометрич. определению Ta с I в тартратном р-ре. Метод применен для простого и быстрого определения 1—15% Ta в Ti-сплавах без предварительного отделения Ti. Резюме автора

57176. Амперометрическое определение молибдена и вольфрама в присутствии никеля. Бабко А. К., Волкова А. И., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 135—137

Метод амперометрич. титрования Mo и W нитратом Pb в уксуснокислой среде (РЖХим, 1955, 23954; Мухина З. С., Заводск. лаборатория, 1948, 14, 10, 1194) применен для определения Mo и W в жаростойких сплавах Mo-Ni и W-Ni и смешанных электролитах. К 1—5 *мл* анализируемого электролита, содержащего 0,015—0,05 *г* Mo и 0,03—0,20 *г* W, прибавляют 2 *мл* 20%-ного р-ра гликоля (для маскирования Ni), 2—4 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa (для устранения влияния SO_4^{2-} и Cl^-) и CH_3COOH до pH 6,5—7 (по универсальной индикаторной бумажке), разбавляют водой до 15 *мл*, нагревают до 80° и титруют 0,5 н. р-ром $Pb(NO_3)_2$ при 1 *в*, используя Pt-микроэлектрод длиной 80—100 *мм* и диам. 0,5 *мм* в качестве катода и насыщ. Hg_2Cl_2-электрод в качестве анода. Продолжительность анализа 20 мин. Установлена возможность амперометрич. определения Mo и W на упрощенной установке (без полярографа) с гальванич. элементом Якоби—Даниэля, который в сочетании с Hg_2Cl_2-полуэлементом обеспечивает необходимое напряжение для восстановления избыточных ионов Pb. Описан способ приготовления комбинированного электрода (из Pt-микроэлектрода и элемента Якоби — Даниэля), являющегося одновременно микроэлектродом и источником внешней э. д. с. Ф. Судаков

57177. Весовой метод определения урана с применением купферона для его отделения. Елинсон С. В., Олезнюк В. А., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 95—99 (рез. англ.)

Разработан весовой метод определения U в рудах и концентратах (содержащих > 5% U), основанный на отделении примесей купфероном и осаждении U (4+) этим же реактивом после восстановления гидросульфитом Na. Метод проверен при анализе чистого урана, искусств. смесей с сопутствующими U примесями, а также при анализе руд и концентратов с различным содержанием U. Во всех случаях получены удовлетворительные результаты. Метод пригоден для прецизионных анализов руд и концентратов, содержащих > 5% U, в условиях заводских лабораторий. Продолжительность одного определения 4—5 час. Одновременно можно вести анализ четырех навесок. Точность метода характеризуется средней квадратической ошибкой ± 0,3% (относительных) для образцов, содержащих 50% U, и ± 1,2% (относительных) для образцов, содержащих 5—10% U. Резюме авторов

57178. Новый метод титриметрического определения шестивалентного урана. Фотохимическое восстановление в присутствии эфира. Рао, Рао (A new volumetric method for the determination of uranium (VI).

Photochemical reduction with ether. Rao V. Panduranga, Rao G. Gopala), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 3, 190—193 (англ.)

Разработан метод, основанный на фотохим. восстановлении U (6+) в среде H_2SO_4 в присутствии диэтилового эфира (I) и последующем титровании образующегося U (4+) р-ром $NaVO_3$. К анализируемому р-ру прибавляют 10 *мл* насыщ. водн. р-ра I, подкисляют серной к-той до конц-ии ~ 1 н., разбавляют водой до 25 *мл* и выдерживают 1 час при свете лампы Филлипса или на солнечном свету и титруют р-ром $NaVO_3$ в присутствии дифенилбензидина или N-фенилантраниловой к-ты в качестве индикатора. В указанных условиях кислотности и экспозиции U (6+) восстанавливается только до U (4+); восстановления U (6+) до U (3+) или U (5+) не происходит. Скорость фотохим. восстановления U (6+) повышается при увеличении конц-ии H_2SO_4 до ~ 0,5 н. и остается постоянной при дальнейшем увеличении конц-ии H_2SO_4 (> 0,5 н.). При фотохим. восстановлении U (6+) в отсутствие H_2SO_4 образуется фиолетовый осадок U_3O_8. Монохроматич. свет с длиной волны > 4300 А не пригоден для фотохим. восстановления U (6+). Присутствие F^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} и ClO_4^- не мешает как фотохим. восстановлению U (6+), так и последующему оксидиметрич. титрованию U (4+): Cl^- и Br^- препятствуют фотохим. восстановлению U (6+). Метод дает хорошие результаты. Ф. Судаков

57179. **Полярографическое определение урана в присутствии ванадия и железа. Морачевский Ю. В., Сахаров А. А.**, Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 83—87 (рез. англ.)

Разработан метод полярографич. определения 0,1—1 *мг* U в присутствии V и Fe, основанный на применении в качестве полярографич. фона р-ра, содержащего постоянное кол-во (0,01 *моль/л*) V (4+). Установлено, что в сернокислых р-рах анодно-катодная волна U (3+)/U (4+) пригодна для полярографич. определения U независимо от соотношения конц-ий U (4+) и U (3+). Разработана методика полярографич. определения U в р-рах в присутствии V и Fe после предварительного электролиза р-ра с Hg-катодом. Метод применим при абс. содержаниях U > 0,4 *мг*.

Резюме авторов

57180. **Определение урана методом изотопного разбавления. Горис, Даффи, Тинги** (Uranium determination by the isotope dilution technique. Goris Paul, Duffy Wayne E., Tingey Fred H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1590—1592 (англ.)

Описан метод изотопного разбавления с масс-спектрометрич. окончанием для одновременного определения общего кол-ва и соотношения между изотопами U^{234}, U^{236} и U^{238} в р-рах, образующихся в процессе переработки отработанных урановых блоков, обогащенных U^{235}. Принцип метода заключается в добавлении к отобранному с соответствующими предосторожностями образцу сильно радиоактивного исследуемого р-ра (ИР) определенного объема р-ра разбавителя (РР), содержащего в качестве носителя известное кол-во U^{233}, с последующим полуколич. отделением U от продуктов деления и других посторонних элементов экстрагированием в 3%-ный р-р трибутилфосфата в н-гексане, выделением U из органич. фазы в форме $UO_4 \cdot 2H_2O$ с помощью H_2O_2, растворением осадка в 12 н. HNO_3, выпариванием полученного р-ра на металлич. нити и, наконец, определением относительного содержания изотопов с помощью масс-спектрометра. Наименьшая ошибка в результатах определения наблюдается при отношении веса U в образце ИР к весу U в добавленном объеме РР, равном ~ 1. Большая часть определений при изучении данного метода авторами выполнена при величине этого отношения, равной 20; в этом случае ошибка определения общего U составляла ± 3,7%, а ошибка определения главного изотопа U составляла ± 0,13%. Метод применим при конц-иях U 0,001—350 *мг/мл*, продолжительность одного определения (~ 50 γ U^{233}) 2 часа. А. Горюнов

57181. **Быстрое полярографическое определение марганца в ферромарганце и марганецсодержащих шлаках. Доно, Моринага, Номура, Накагава** (Dono Tsurumatsu, Morinaga Ken-ichi, Nomura Tsuyoshi, Nakagawa Genkichi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 25—28 (японск.; рез. англ.)

При полярографич. определении Mn в ферромарганце и Mn-содержащих шлаках в качестве фона использован пирофосфатный электролит, предложенный Кольтгофом и Уатерсом (Kolthoff I. M., Watters J. I., Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 1943, 15, 8). Изучено влияние различных факторов (pH, посторонние ионы, в-ва, используемые для подавления максимумов, и др.) на полярографич. определение Mn (3+) на указанном фоне. Установлено, что Ni, Co, Cu, Zn, Pb и другие элементы полярографированию Mn на фоне 0,3 *M* пирофосфата не мешают. Прямо пропорциональная зависимость между высотой полярографич. волны и конц-ией Mn наблюдается при pH 2,5—3,4 и до конц-ии Mn ~ 50 *мг* на 100 *мл*. Мешающее влияние Fe при высоких pH незначительно; Cr, V, Cl^- и некоторые другие ионы мешают. Резюме авторов

57182. **О трилонометрическом определении железа в рудах и агломерате. Фесенко Н. Г.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 25—26

При определении Fe в стандартных образцах криворожской руды и других образцах ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 16413), основанным на прямом титровании Fe^{3+} р-ром комплексона III в присутствии сульфосалициловой к-ты в качестве индикатора, установлено, что указанный метод дает систематически завышенные (на ~ 5%) результаты. Эту ошибку метода автор устранил предварительным нагреванием титруемых р-ров до ~ 60°. Для получения устойчивых результатов и исключения мешающего влияния других ионов автор рекомендует строго поддерживать pH титруемого р-ра на уровне 1—3, так как только в этой области pH Fe^{3+} образует устойчивый комплекс с комплексоном III; кроме того, сульфосалициловая к-та при pH > 4,0—4,5 образует окрашенные комплексы и с другими ионами (Кузнецов В. И., Заводск. лаборатория, 1946, 12, № 3, 278). Улучшенный метод позволяет наряду с Fe^{3+} определять также Fe^{2+} (после окисления до Fe^{3+} персульфатом аммония), что имеет практич. значение при анализе руд, содержащих Fe (2+).

Ф. Судаков

57183. **Быстрое фотометрическое микроопределение железа в хроме, марганце и никеле оксихинолиновым экстракционным методом. Мотоджима, Хаситани** (Motojima Kenji, Hashitani Hiroshi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 28—33 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что оксихинолиновый комплекс Fe (3+) количественно экстрагируется хлороформом из кислого р-ра с pH ≥ 2,4. Хлороформный экстракт оксихинолинового комплекса Fe (3+) имеет 2 максимума светопоглощения при 470 и 580 *мμ*; светопоглощение оксихинолиновых комплексов большинства других металлов в этой области спектра незначительно. На основании этих наблюдений разработан быстрый и точный метод определения малых кол-в Fe (> 0,01%) в хроме, марганце и никеле. К ~ 35 *мл* анализируемого кислого р-ра, содержащего ≤ 100 γ Fe^{3+} и ~0,1 *г* Cr, Mn или Ni, прибавляют сначала р-р оксихинолина, а затем CH_3COONH_4 и NH_4OH до pH 2,5—3,3, разбавляют водой до ~ 50 *мл* и экстрагируют

хлороформом (10 *мл*). Хлороформный слой высушивают с помощью безводн. Na_2SO_4 и фотометрируют при 470 или 580 *мμ*. Резюме авторов

57184. Фотометрическое определение следовых количеств железа в висмуте. Бут, Эветт (The absorptiometric determination of traces of iron in bismuth. Booth E., Evett T. W.), Analyst, 1958, **83**, № 983, 80—82 (англ.)

Для фотометрич. определения Fe в висмуте применен 4,7-дифенил-1,1-фенантролин (батофенантролин) (I), впервые описанный Смитом (Smith G. F. и др., Analyst, 1952, 77, 418). Анализируемый образец растворяют в смеси 6 *M* HCl и 16 *M* HNO_3 (10 *мл* HCl и 0,5 *мл* HNO_3 на каждый *г* Bi), р-р выпаривают почти досуха при нагревании с помощью ИК-лампы, остаток снова обрабатывают конц. HCl и повторяют выпаривание. Конечный остаток растворяют в конц. HCl, разбавляют водой так, чтобы получаемый р-р содержал 0,2 *г/мг* Bi и был ~2 *M* по HCl. 5 *мл* этого р-ра помещают в стакан емк. 10 *мл*, прибавляют 0,2 *мл* 10%-ного р-ра $SnCl_2$, кипятят, охлаждают до комнатной т-ры, переносят в делительную воронку емк. 100 *мл*, смывают стакан спиртом (5 *мл*) и 2 *M* HCl (2 *мл*), прибавляют 4 *мл* 0,2%-ного водно-спирт. р-ра I (0,5 *г* I растворяют в C_2H_5OH и разбавляют водой до 250 *мл*) и перемешивают. Отдельно готовят смесь 20 *мл* 4%-ного р-ра комплексона III и 10 *мл* 50%-ного р-ра цитрата Na, которую добавляют в делительную воронку, перемешивают до растворения образующегося вначале осадка и через 5 мин. экстрагируют комплекс Fe^{2+} с I *н*-гексиловым спиртом (10 *мл*). Спирт. слой отделяют, разбавляют этанолом, добавляют 0,2 *мл* 2 *M* HCl, перемешивают и фотометрируют при 533 *мμ*. Чувствительность описанной р-ции Fe^{2+} с I в 2 раза превышает чувствительность р-ции Fe^{2+} с 1,10-фенантролином (хорошие результаты получаются при 1 γ Fe). I регенерируют выпариванием спирт. экстракта досуха, нагреванием остатка с 10 *M* NaOH и экстрагированием горячим бензолом. Р. Моторкина

57185. Полярографическое определение следовых количеств железа в реактивах: хлориде натрия и щелочах. Сугихара, Сайто (Sugihara Kishiro, Saito Toshihide), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 1—4 (японск.; рез. англ.)

При определении следовых кол-в Fe в NaCl, NaOH, KOH и Na_2CO_3 Fe соосаждали с $Al(OH)_3$ и определяли полярографически. Изучено полярографич. определение Fe на фоне KOH — маннит; оптимальными условиями являются: период капания ⩾ 7 сек., конц-ия KOH 2 *M* и конц-ия маннита 0,1 *M*. Для изучения соосаждения Fe с $Al(OH)_3$ 25—125 γ Fe соосаждали из ~200 *мл* 30%-ного водн. р-ра NaCl с 8 *мг* Al, осадок растворяли в HNO_3, р-р концентрировали, смешивали с фоновым электролитом и полярографировали. Установлено, что при этом соосаждается ~97% Fe. Определены $E_{1/2}$ ионов As^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cr (6+), Pb^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{4+}, Al^{3+} и др. на указанном фоне и установлено, что эти ионы не мешают определению Fe по волне с $E_{1/2}$ = 1,09 *в*.

Из резюме авторов

57186. Соосадители в аналитической химии. I. Фотометрическое определение следовых количеств кобальта с использованием гидроокиси алюминия в качестве соосадителя. Имаи, Сэто (Imai Teruo, Seto Kunio), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 4—8 (японск.; рез. англ.)

Установлена пригодность $Al(OH)_3$ как соосадителя при выделении следовых кол-в Co. Изучено влияние pH р-ра, т-ры и продолжительности стояния осадка на соосаждение Co. Хорошие результаты получены при осаждении $Al(OH)_3$ р-ром NaOH в области pH 7,4—9,0 с последующей выдержкой осадка при 30° в течение 15 мин. Использование NH_4OH в качестве осадителя нежелательно, так как NH_4^+ мешает последующему фотометрич. определению Co с нитрозо-R-солью и затрудняет регулирование pH среды. Резюме авторов

57187. Применение аминосоединений в полярографии неорганических веществ. VI. Определение кобальта в сталях и рудах. Долежал, Новак (Užiti aminosloučenin v polarografii anorganických látek. VI Stanovení kobaltu v ocelích a rudách. Doležal Jan, Novák Josef), Chem. listy, 1957, **51**, № 10, 1798—1803 (чешск.)

На основании результатов изучения полярографич. поведения Co в щел. р-рах этилендиамина разработан метод определения Co в присутствии значительных кол-в Fe, Al, Cr, Mn, Ni, Zn, V, Mo и W. Определению мешают большие кол-ва Ag, Tl и Cu, восстановление которых протекает при более положительных потенциалах, чем восстановление Co (—0,7 *в* в р-ре, 1 *M* по этилендиамину и 1 *M* по KOH; —56 *в* в р-ре, 1 *M* по этилендиамину и 1 *M* по NH_4OH). Присутствие Pb также мешает, так как его волна сливается с волной Co. В указанной среде при высоких конц-иях Fe, Cr, Mn, Al, Zn и V образуют осадки, на которых адсорбируется комплекс Co (3+). С уменьшением конц-ии этилендиамина адсорбция возрастает, а с повышением конц-ии Co при одинаковой конц-ии Fe уменьшается. Применением метода стандартных добавок можно определить Co в присутствии Fe при соотношениях Co : (Fe, Mn, Zn) = 1 : 1000, Co : Ni = 1 : 100, Co : V = 1 : 10. При определении Co в сталях 0,1 *г* образца растворяют в 7 *мл* 20%-ной H_2SO_4 или в другой подходящей к-те. Полученный р-р упаривают и 2 раза выпаривают с 4 *мл* конц. H_2SO_4. После остывания к сухому остатку прибавляют 3 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и р-р, pH которого добавлением р-ра KOH устанавливают на уровне ~2, разбавляют водой до 100 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра прибавляют 12,5 *мл* свежеприготовленной смеси, 2 *M* по этилендиамину и 2 *M* по KOH, тщательно взбалтывают, доводят до необходимой т-ры, разбавляют водой до 25 *мл*, центрифугируют или выдерживают до оседания осадка и прозрачный р-р полярографируют после удаления кислорода пропусканием N_2. При определении Co в минер. сырье 1 *г* пробы растворят в 10 *мл* царской водки, упаривают досуха и 2 раза выпаривают с 10 *мл* конц. HCl. К сухому остатку прибавляют 10 *мл* конц. HCl, р-р с нерастворимым остатком после установления необходимого pH разбавляют водой до 100 *мл* и далее продолжают анализ, как описано выше. Если в анализируемой пробе содержатся большие кол-ва Pb и Cu, то эти элементы следует предварительно удалить. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 32166. Petr Zuman

57188. Амперометрическое определение кобальта в магнитных сплавах. Торопова В. Ф., Стрекалова О. С., Заводск. лаборатория, 1958, **24**, 140—141

Описан метод, основанный на р-ции окисления Co^{2+} феррицианидом K в аммиачной среде. 0,1—0,2 *г* сплава растворяют в HNO_3 (1 : 1), упаривают для удаления окислов N, прибавляют 3—5 *мл* H_2SO_4 (1 : 4) и 10%-ный р-р $Na_2S_2O_3$ до полного осаждения CuS (при нагревании). Осадок отфильтровывают и промывают. Фильтрат нейтрализуют аммиаком, прибавляют 1—2 *г* $(NH_4)_2SO_4$, 1—2 *г* тартрата Na, 10—15 *мл* 25%-ного NH_4OH и 10—15 *мл* 0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ и амперометрически оттитровывают избыток $K_3Fe(CN)_6$ 0,1 *M* р-ром $CoSO_4$ при —0,2 *в* с использованием вращающегося Pt-электрода (скорость вращения 600 об/мин) в качестве катода и насыщ. Hg_2Cl_2-электрода в качестве анода. При прямом титровании Co^{2+} р-ром $K_3Fe(CN)_6$ получаются несколько заниженные результаты, по-видимому, вследствие частичного окисления CO^{2+}

кислородом воздуха. Описанным методом Co можно определять в присутствии Ni, Fe и Al, входящих в состав магнитных сплавов. Ni^{2+} не реагирует с $K_3Fe(CN)_6$; восстановление аммиаката Ni на Pt-электроде происходит при более отрицательном потенциале. Fe и Al маскируют тартратами или цитратами. Мешающие ионы Cu удаляют электролитически или осаждением с помощью H_2S или $Na_2S_2O_3$. Продолжительность определения Co 20—30 мин.; точность удовлетворительная.
Ф. Судаков

57189. **Амперометрическое титрование кобальта феррицианидом калия на установке с вращающимся платиновым микроэлектродом. Жданов А. К., Хадеев В. А., Моисеева Г. П.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 137—140

Описан метод, основанный на р-ции окисления Co^{2+} феррицианидом K в аммиачной среде. К анализируемому р-ру прибавляют 3 *г* соли аммония (сульфат, хлорид или нитрат), кипятят для удаления O_2, быстро охлаждают, прибавляют 10 *мл* 25%-ного NH_4OH и титруют р-ром $K_3Fe(CN)_6$, используя вращающийся Pt-микроэлектрод в качестве катода и насыщ. Hg_2Cl_2-электрод в качестве анода. Этим методом определяют 0,1—0,065 *мг* Co с удовлетворительной точностью. Определению Co не мешает присутствие 50—100-кратных кол-в SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, CrO_4^{2-}, CH_3COO^-, тартрата и цитрата, 50-кратных кол-в Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ni^{2+}. При введении в титруемый р-р 3—5 *г* цитрата аммония возможно определение Co в присутствии 160-кратного кол-ва Pb^{2+} и 80-кратного кол-ва Bi, а при введении 3—5 *г* винной к-ты — в присутствии 20-кратных кол-в Fe^{3+} и Cr^{3+} и 10-кратного кол-ва Cu^{2+}. Мешающее влияние Cr^{3+} можно устранить также окислением его персульфатом аммония в кислой среде до $Cr_2O_7^{2-}$. Для маскирования Fe^{3+} и других катионов пригоден также сульфосалицилат Na.
Ф. Судаков

57190. **Определение металлического никеля в присутствии окиси никеля. Крейцар** (Stanovení kovového niklu vedle kysličníku nikelnatého. Krejcar Emil), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 2137 (чешск.)

При определении металлич. Ni в присутствии NiO к анализируемому образцу прибавляют отмеренный объем 6%-ного р-ра железоаммиачных квасцов в 0,001 н. H_2SO_4, нагревают до 60—70° при перемешивании током N_2 (1 *л/мин*) до полного растворения (60—120 мин.) и образующееся в эквивалентном металлич. Ni кол-ве Fe^{2+} оттитровывают 0,1 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$ в присутствии дифениламина в качестве индикатора (1 *мл* 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$ соответствует 2,93 *мг* металлич. Ni). Описанным методом в образцах, полученных восстановлением из $NiCO_3$ (3 часа, 470 ± 10°), определяют 100,22 ± 0,84% Ni (при выделении Ni без носителя) и 97,54 ± 0,45% Ni (при выделении Ni на кизельгуровом носителе; металл : кизельгур = 1 : 2). Гидрогенизационный Ni-катализатор, применяемый в жировой пром-сти, по данным, полученным описанным методом, содержит 40—60% металлич. Ni, механич. влияние присутствующего жира устраняют прибавлением ксилола в анализируемую смесь. Ошибка определения от ± 0,5 до ± 1,0%.
Jiří Vaněček

57191. **К аналитической химии платиновых металлов. VII. Микрохимическое открытие иридия, палладия и платины с помощью солей фосфония и арсония. Неб** (Der mikrochemische Nachweis des Iridiums, Palladiums und Platins mit Phosphonium- und Arsoniumsalzen. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. VII. Neeb Rolf), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 6, 401—405 (нем.)

Разработан метод открытия Pt^{4+}, Pd^{2+} и Ir^{4+} с помощью хлоридов тетрафенилфосфония (I), трифенилметиларсония (II) и (для Pd^{2+}) тетрафениларсония (III), основанный на взаимодействии **I, II, III** с хлорокомплексами Pt^{4+}, Ir^{4+} и Pd^{2+} с образованием характерных осадков, пригодных для идентификации перечисленных элементов микрокристаллохим. методом. Отрываемый минимум составляет 1 γ для Ir^{4+} с I (слабо солянокислая среда, твердый I, нагревание) и II (0,5 н. HCl, р-р II, на холоду); 0,5 γ для Pd^{2+} с I (0,5 н. HCl, твердый I или р-р I, на холоду); 0,2 γ для Pd^{2+} с II (слабо солянокислая среда, р-р II, на холоду); 1 γ для Pd^{4+} с III (в тех же условиях, что и с II); 0,1 γ для Pt^{4+} с I; 0,05 γ для Pt^{4+} с II. Rh и Ru открытию Pt^{4+}, Pd^{2+} и Ir^{4+} не мешают. Применением $NH_2OH \cdot HCl$ для восстановления Ir^{4+} до Ir^{3+} можно открывать Pd, Pt и Os в присутствии большого избытка Ir. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 914.
А. Немодрук

57192. **Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты как аналитические реактивы. Сообщение 3. Определение палладия при помощи диалкил- и диарилфосфатов никеля или калия. Бусев А. И., Иванютин М. И.,** Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 18—30 (рез. англ.)

Установлено, что Pd количественно осаждается диалкил- и диарилфосфатами из кислых, нейтр. и щел. р-ров, содержащих комплексообразующие реактивы. Диэтилдитиофосфат Pd, состав которого выражается ф-лой $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Pd$, растворим в CCl_4, $CHCl_3$ и других органич. р-рителях. С использованием диалкил- и диарилдитиофосфатов разработаны микровесовой, микротитриметрич. и фотометрич. методы определения Pd в присутствии Pt, Ni, Fe, Cu и других элементов. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 4261.
Резюме авторов

57193. **Спектрохимическое определение платины и палладия в уране. Буфатин О. И., Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И.,** Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 116—118 (рез. англ.)

1 *г* анализируемого урана растворяют в 2 н. H_2SO_4, вводят р-р $CuSO_4$ (0,1 *мг* Cu на 1 *г* U) и через горячий р-р пропускают H_2S. Сульфиды Pt и Pd растворяют в царской водке и р-р наносят на плоский конец угольного электрода, пропитанного 3%-ным р-ром полистирола в бензоле. Полноту отделения U контролируют по отсутствию его чувствительных линий. Спектры возбуждают в разряде конденсированной искры при емкости 0,012 *мкф* и индуктивности 0,15 *мгн* с искровым промежутком 2 *мм* и фотографируют на среднем спектрографе. Cu в анализируемый р-р вводят как коллектор. Для создания внутреннего стандарта в пробу и эталоны вносят р-р $AuCl_3$ в таком кол-ве, чтобы на электроде находилось 2 γ Au. Применяют эталоны, изготовленные из чистых солей Pt, Pd и Cu. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$ по линиям (в А): Pt 2659,4 — Au 2675,9 ($1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$%) и Pt 3421,2 — Au 3122,7 ($3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$%) (в скобках указаны определяемые конц-ии Pt и Pd). Вероятная ошибка определения Pt < 20%.
Г. Кибисов

57194. **Спектрофотометрическое определение малых количеств бора с помощью куркумина. Часть 1. Условия развития окраски при реакции бора с куркумином. Часть 2. Разложение графита и отделение бора методом дистилляции. Мураки, Хииро** (Muraki Isao, Hiiro Kazuo), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 4, 247—252; 253—257 (японск.; рез. англ.); Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 845—854 (японск.)

I. Изучен фотометрич. метод определения малых кол-в B (0,1—2,0 γ) в графите высокой чистоты. Установлено, что на развитие окраски при р-ции B с куркумином влияют HCl, $H_2C_2O_4$ и другие мешающие соединения, такие, как хлориды и гидроокиси щел. и щел.-зем. элементов. Для получения хороших результатов р-р куркумина перед употреблением необходи-

мо выдерживать в течение нескольких дней (7—10 дней с момента его приготовления).

2. Куркуминовый фотометрич. метод применен для определения B в графите, используемом в ядерной технике. С целью разработки оптимальных условий отделения B от мешающих в-в испытаны дистилляционные аппараты различного типа и выяснено значение объемов используемого CH_3OH и собираемого дистиллята. Установлено, что при соблюдении разработанных оптимальных условий дистилляции и фотометрирования наблюдается прямо пропорциональная зависимость между оптич. плотностью окрашенного р-ра и кон-цией B. Ким Су Ен

57195. Определение малых количеств бора кулонометрическим титрованием. I. Инума, Йосимура, Такэути (Iinuma Hiroshi, Yoshimori Takayoshi, Takeuchi Hironori), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 8—11 (японск.; рез. англ.)

При определении B к 50 *мл* электролитич. (0,2 *M* NaBr) прибавляют 3,5 *г* маннитола, устанавливают pH на строго определенном уровне, прибавляют анализируемый р-р борной к-ты и электролизом при постоянной силе тока pH р-ра доводят до первоначальной величины. По времени, затраченному на этот электролиз, рассчитывают кол-во B. Удовлетворительные результаты получены при первоначальном и конечном pH в пределах 6,3—6,8. Описанным методом определяют 1—50 *μэкв* борной к-ты с ошибкой несколько процентов; 10—540 γ B в буре определяют также с ошибкой несколько процентов. Из резюме авторов

57196. Открытие и фотометрическое определение борной кислоты. Зоммер (Důkaz a fluorometrické stanovení kyseliny borité. Sommer Lumír), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2032—2036 (чешск.)

Изучены флуоресцентные р-ции H_3BO_3 с некоторыми оксикетонами: куркумином (I), резацетофеноном (II) и бензоином (III). Разработаны оптимальные условия для чувствительного и избирательного флуоресцентного открытия следовых кол-в H_3BO_3 в присутствии различных анионов и катионов, а также для флуорометрич. определения B. Р-ры I после прибавления H_3BO_3 практически не изменяют флуоресценции (Ф), и поэтому I не пригоден для флуоресцентного открытия H_3BO_3. II дает с H_3BO_3 в среде безводн. к-т характеристич. сине-белую Ф, не обнаруживаемую, однако, в щел. среде: в 1 капле анализируемого р-ра после прибавления 2 капель свежеприготовленного 0,5—0,8%-ного спирт. р-ра II в $(CH_3CO)_2O$ и 2 капель сиропообразной H_3PO_4 и 30-секундного облучения УФ-лучами можно легко открыть еще 0,04 γ B. Самая чувствительная р-ция наблюдается с III в слабощел. спирт. среде (возникает зеленовато-белая Ф). В среде конц. H_2SO_4 III разлагается и его зеленая Ф не изменяется в присутствии H_3BO_3. С III дают более слабую Ф в среде 0,1 н. CH_3COONa (синеватая Ф) или в щел. р-ре с pH 10—11 (зеленая — желто-зеленая Ф), кроме H_3BO_3, следующие ионы: Ge^{4+}, Sb^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Be^{2+}. Сравнением Ф 1 капли анализируемого р-ра после упаривания с 1 каплей 0,6 н. NaOH, увлажнения 1 каплей воды и прибавления 1 капли C_2H_5OH и 2 капель 0,5%-ного спирт. р-ра III с Ф стандартных р-ров после 30—60-секундного облучения УФ-лучами можно открыть еще 0,04 γ B. Этим способом можно открыть 2 γ B в присутствии избытка CH_3COO^-, Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, CN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, JO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{-2}$ и S^{2-}. Ионы CrO_4^{2-}, JO_4^-, $S_2O_8^-$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ необходимо предварительно восстановить при нагревании с помощью Na_2SO_3. Ф ослабляется в присутствии щавелевой, винной и аскорбиновой к-т, а также оксикислот. Многовалентные и гидролизуемые катионы необходимо предварительно соосадить с ZnO или же адсорбировать на катионообменной смоле (напр., вофатит KPS 200). Щел. металлы не мешают. Влияние щел.-зем. металлов, Mg^{2+} и Pb^{2+} устраняют добавлением 0,1 *M* р-ра комплексона III. Ионы Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} и Ag^+ можно маскировать с помощью KCN; Cu^{2+} и после этого дает яркую сине-белую Ф. Be^{2+} и UO_2^{2+} маскируют добавлением насыщ. р-ра Na_2CO_3. На основании изучения различных факторов, оказывающих влияние на интенсивность Ф, разработаны оптимальные условия флуорометрич. определения B. К нейтр. анализируемому р-ру ($\leqslant 1$ *мл*) прибавляют 0,3 *мл* 0,6 н. NaOH и 5 *мл* 0,5%-ного спирт. р-ра III, разбавляют 99%-ным спиртом до 50 *мл* и через 6 мин. измеряют интенсивность Ф. Кол-во B находят по калибровочному графику, который имеет прямолинейный характер в интервале конц-ий 0,02—0,6 γ B. Методом изомолярных серий изучен состав флуоресцирующего внутрикомплексного соединения III с B. Максимум спектра Ф находится при 466—469 *мμ*. Jiří Vaněček

57197. Термоэлектрический метод определения углерода в стали по ходу плавки. Корж П. Д., Ершова А. П., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 41—43

Описан метод определения C в кипящей стали по ходу плавки в мартеновской печи, основанный на линейной зависимости т. э. д. с. от процентного содержания C при закалке анализируемых образцов стали на мартенситную структуру. В качестве наиболее приемлемого способа закалки анализируемых образцов стали использован способ отбора пробы на усеченный конус. Конус погружают в ложку с расплавленной сталью и быстрым вращением за ручку поворачивают на 360°. Затем конус с налипшим к нему тонким слоем стали быстро переносят в холодную воду и охлаждают, слегка помешивая. Охлажденная проба легко снимается и в большинстве случаев сама сползает со стального конуса. Полученные таким образом образцы стали исследуют на спец. приборе для измерения т. э. д. с. (приведена схема). Измерения т. э. д. с. при разных т-рах горячего спая и разных элементах сравнения (железо, медь и нихром) показали, что лучшая воспроизводимость результатов и более высокая точность определения C наблюдается при т-ре горячего спая до 200°; в этом температурном интервале зависимость т. э. д. с. от конц-ии C линейная. При измерении т. д. э. с. с ошибкой до 0,01 *мв* погрешность определения C не превышает ±0,01%. Расхождение с результатами хим. метода определения также не превышает ±0,01%. Продолжительность определения, включая взятие пробы, $\leqslant$ 2—3 мин. Описанный метод рекомендован в качестве экспресс-метода для лабораторий мартеновских цехов. Ф. Судаков

57198. Непрерывный отбор проб и ультрамикроопределение двуокиси азота в воздухе. Джейкобс, Хоххейзер (Continuous sampling and ultramicrodetermination of nitrogen dioxide in air. Jacobs Morris B., Hochheiser Seymour), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 426—428 (англ.)

Для отбора проб применяют 24-часовой пробоотборник, который снабжают барботером с пористой стеклянной пластинкой. Анализируемый воздух пропускают со скоростью 1,3 *л/мин* через 30—35 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH, содержащего 2 *мл/л* бутилового спирта (при этом поглощаются NO_2 и SO_2). К полученному р-ру прибавляют 1 каплю 1%-ной H_2O_2 (для окисления мешающих определению NO_2 сульфитов), 10 *мл* р-ра диазотирующего реактива (20 *г* сульфаниламида растворяют в 1 *л* воды, содержащей 50 *мл* H_3PO_4) и 1 *мл* 0,1%-ного N-(1-нафтил)-этилендиаминдигидрохлорида, и спектрофотометрируют при 550 *мμ*. Оптимальное значение pH для развития окраски < 2. Описан-

ным методом определяют несколько частей NO_2 на 100 млн. частей воздуха. По мнению авторов, метод дает несколько заниженные результаты, так как колич. превращение смеси $NO_2 - N_2O_4$ в нитрит не достигается. Н. Полянский

57199. **Ускоренный серийный анализ железосодержащих рассолов. IV. Быстрое определение нитрата и нитрита во фтористоводородно-азотнокислых рассолах.** **Мукаэваки (Mukaewaki Kimio)**, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 12, 775—779 (японск.; рез. англ.)

При определении NO_3^- в присутствии Fe, Cr и HF нитрат восстанавливают с помощью $FeSO_4$ в сильно сернокислой среде в атмосфере CO_2 и избыток $FeSO_4$ оттитровывают р-ром $KMnO_4$. Разъедающее действие HF на стеклянную посуду предотвращают добавлением борной к-ты. Метод применен для определения NO_3^- в р-рах, содержащих 3—12% NO_3^-; продолжительность определения ~ 15 мин., относительная ошибка ±2%. Содержание NO_2^- определяют прямым титрованием анализируемой пробы р-ром $KMnO_4$ в слабо сернокислой среде при нагревании до 40° в конце титрования. Продолжительность определения 0,2—0,3% NO_2^- составляет ~ 3 мин. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 24885. Из резюме автора

57200. **Броматометрия. I. Броматометрическое определение соединений трехвалентных мышьяка и сурьмы.** **Секереш, Шугар, Пап** (Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. I. Über die fromatometrische Bestimmung von Verbindungen des Arsens (III) und des Antimons (III). **Szekeres L., Sugár E., Pap E.**), Z. analyt. Chem., 1958, **159**, № 6, 418—422 (нем.)

Разработан метод броматометрич. определения As(3+) и Sb(3+) с применением йода с крахмалом в качестве обратимого индикатора. К анализируемому р-ру прибавляют 10 *мл* 10 н. HCl, разбавляют водой до ~ 100 *мл*, прибавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра крахмала, 1 каплю 0,1 н. щел. р-ра йода (1,3 *г* йода в 100 *мл* 0,5 н. NaOH) и титруют 0,01—0,1 н. р-ром $KBrO_3$ до исчезновения голубой окраски р-ра. В случае применения 0,01 н. $KBrO_3$ проводят холостое титрование. Исчезновение голубой окраски р-ра наступает вследствие появления в р-ре свободного Br, образующего с йодом JBr. Ошибка определения зависит от конц-ии HCl и не превышает 0,20% при определении As (при конц-ии HCl 3,1—9,5%) и 0,30% при определении Sb (при конц-ии HCl 3,8—9,5%). См. также РЖХим, 1958, 39297. А. Немодрук

57201. **Определение сурьмы в свинце повышенной чистоты.** **Лурье Ю. Ю., Заглодина Т. В.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 2, 133—134

Ранее описанный метод (Лурье Ю. Ю., Филиппова Н. А., Заводск. лаборатория, 1952, 18, 30; РЖХим, 1955, 21454) модифицирован и применен для определения малых кол-в Sb (0,5—1 γ из навески 1 *г*) в свинце повышенной чистоты. Установлено, что после растворения пробы свинца в HNO_3 для удаления избытка HNO_3 и превращения нитратов в хлориды р-р необходимо 2 раза выпарить досуха с HCl. Восстановление Sb до 3-валентного состояния и последующее окисление до $SbCl_6^-$ следует производить при конц-ии HCl, равной 3 : 1, а не 1 : 1. Кол-во толуола, вводимого при фотометрировании Sb, необходимо уменьшить с 30 до 7 *мл*. Для конечного определения Sb фотоколориметр ФЭК-М не пригоден; хорошие результаты можно получить с фотоколориметром ФЭК-Н54 или визуальным сравнением окраски анализуемого р-ра со шкалой стандартных р-ров, приготовленных в тот же день. Ф. Судаков

57202. **Фотоколориметрический метод определения висмута в олове.** **Швайгер М. И., Паклина В. П., Медведева А. С.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 1, 16—17

Разработан метод, основанный на р-ции комплексообразования Bi^{3+} с тиомочевиной (I) в кислой среде. 1 *г* анализируемого олова растворяют в 5 *мл* царской водки при слабом нагревании, р-р охлаждают, прибавляют 15 *мл* HNO_3 (2 : 13) и 10 *мл* 10%-ного р-ра **I**, разбавляют водой до 50 *мл* и через 15 мин. фотометрируют с синим светофильтром в 50-*мм* кювете, используя в качестве р-ра сравнения воду. При определении Bi в черновом олове, содержащем до 0,02% Fe, в качестве р-ра сравнения используют р-р этого олова без I. Небольшие кол-ва Cu, Sb и Fe не мешают определению Bi. При анализе различных проб олова получены результаты, хорошо совпадающие с данными спектрального и йодидного (фотометрич.) методов. Ф. Судаков

57203. **Непрерывное кулонометрическое определение кислорода в газах.** **Сакамаки, Юки (Sakamaki Isamu, Yuki Shinzo)**, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, **7**, № 1, 33—37 (японск.; рез. англ.)

Определенный объем анализируемого газа пропускают с постоянной скоростью в электролитич. ячейку, где O_2 взаимодействует с электролитически генерируемыми ионами Cr^{3+}. Скорость образования Cr^{3+} регулируется с помощью реле, так что в р-ре всегда присутствует очень небольшой избыток Cr^{3+}. Установлено, что в условиях эксперимента сила генерирующего тока в любой момент времени пропорциональна конц-ии определяемого O_2. Резюме авторов

57204. **Определение несвязанного кислорода в металлическом цирконии.** **Силверман, Брадшоу** (Detection of uncombine oxygen in zirconium metal. **Silverman Louis, Bradshaw Wanda**), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 3, 253—258 (англ.)

Описан метод, основанный на выделении несвязанного O_2 при растворении металлич. Zr в 10%-ной HF. Выделяющийся O_2 поглощают щел. р-ром $MnCl_2$ и определяют косвенным спектрофотометрич. методом (РЖХим, 1956, 1163). Метод применен для определения 50—170 γ O_2 в образцах металлич. Zr. Для однородных образцов полученные результаты согласуются между собой в пределах 0,01 вес.% O_2. Кислород, связанный в форме ZrO_2, не мешает определению. Н. Полянский

57205. **Разделение неорганических анионов, содержащих серу, методом хроматографии на бумаге.** **Сервинь, Дюваль** (Séparation chromatographique sur papier des anions minéraux contenant du soufre. **Servigne Yvette, Duval Clément**), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 21, 1803—1804 (франц.)

Методом восходящей хроматографии на бумаге Арш 302 в двух смешанных р-рителях: *н*-C_4H_9OH-H_2O (75 : 25) и изо-C_3H_7OH-H_2O (75 : 25), исследовано разделение микрограммовых кол-в S-содержащих комплексных анионов: S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_5^{2-}$, SO_4^{2-}, HSO_4^{2-}, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и $S_2O_8^{2-}$. Открытие пятен на хроматограммах производили опрыскиванием: для S^{2-} — 1%-ным водн. р-ром $AgNO_3$; для SO_3^{2-} — 0,02%-ным водн. р-ром кислого фуксина; для ионов $S_2O_5^{2-}$, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $S_2O_7^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ — по новому методу: сначала насыщ. спирт. р-ром бензидина, а затем 0,01 н. водн. р-ром $KMnO_4$ (синее пятно на коричневом фоне: открываемый минимум 5 γ в 0,01 *мл*); для ионов $S_2O_3^{2-}$ — сначала 1%-ным водн. р-ром $FeCl_3$, а затем 1%-ным водн. р-ром $K_3Fe(CN)_6$ (сине-зеленое пятно) и для ионов $S_2O_8^{2-}$ — 0,05%-ным уксуснокислым р-ром бензидина. Найдены следующие величины R_f в 1-м и 2-м р-рителях соответственно: SO_4^{2-} (0; 0,38), SO_3^{2-} (0,03; 0,11), S^{2-} (0; 0,32), $S_2O_5^{2-}$

(0; 0,38), SO_3^{2-} (0,03; 0,11), S^{2-} (0; 0,32), $S_2O_5^{2-}$

(0; 0,34), HSO_4^- (0; 0,33), $S_4O_6^{2-}$ (0,02; 0,39) и $S_2O_7^{2-}$ (0,57; 0,51). А. Горюнов

57206. Титриметрическое определение сульфат-ионов с использованием этилендиаминтетраацетатного комплекса бария. Иритани, Танака (Iritani Nobuhiko, Tanaka Tomoo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 42—46 (японск.; рез. англ.)

К анализируемому р-ру прибавляют разб. NH_4OH до pH 9—10 и избыток р-ра этилендиаминтетраацетатного комплекса Ba, нагревают на водяной бане, прибавляют по каплям разб. HCl до полного осаждения $BaSO_4$, фильтрат титруют р-ром $BaCl_2$ с индикатором фталеинкомплексоном или р-ром $MgCl_2$ с индикатором эриохромовым черным Т. Присутствие K^+ и Na^+ не мешает. Описанным методом определяют $\sim$ 10 *мг* SO_4^{2-} с ошибкой —0,1 *мг*. Колич. осаждение $BaSO_4$ при этой методике происходит при pH 2,5—3,0; общий объем р-ра должен быть $\leqslant$ 100 *мл*. Резюме авторов

57207. Методы определения примеси сульфатов в растворимых фосфатах. Заваров Г. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 153—156

Изучено влияние конц-ии фосфатов и кислотности среды на осаждение SO_4^{2-} в форме $BaSO_4$. Установлено, что методики определения SO_4^{2-}, рекомендуемые рядом ГОСТ (451—41; 201—41; ОСТ 10178-39; 4172-48), приводят к ошибочным результатам. Высокие конц-ии фосфатов в анализируемом р-ре влияют на результаты определения SO_4^{2-} в двух направлениях. При низкой кислотности (0,05—0,1 н.) среды получаются сильно завышенные результаты вследствие соосаждения фосфата Ba. При высокой кислотности ($\sim$0,5 н.) осадки $BaSO_4$ выделяются менее загрязненными, но чрезвычайно замедляется кристаллизация, что приводит в ряде случаев к заниженным результатам. Установлена возможность достаточно точного определения 0,05—20% SO_4^{2-} без отделения и после отделения PO_4^{3-}в форме $MgNH_4Pb_4 \cdot 6H_2O$. В 1-м случае осаждение $BaSO_4$ можно производить при высокой кислотности. Во 2-м случае наилучшие результаты получаются при осаждении $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ смесью $MgCl_2 + NH_4Cl$ из горячего р-ра при сильном перемешивании; потери SO_4^{2-} за счет соосаждения невелики и при осаждении PO_4^{3-} на холоду и прибавлении р-ра $MgCl_2$ по каплям при сильном перемешивании. Приведена подробная методика определения SO_4^{2-} в фосфорах в трех вариантах, проверенная при анализе искусств. смесей. Ф. Судаков

57208. Новый метод определения теллура. Онуфриенок И. П., Аксененко В. М., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 119—122 (рез. англ.)

Описан быстрый способ колич. восстановления TeO_3^{2-} до элементарного Te молочным сахаром в слабощел. среде, обеспечивающий быстрое и точное определение Te весовым и титриметрич. методами. Разработан титриметрич. метод определения Te в сурьмяно-теллуровых сплавах. Определению не мешают небольшие кол-ва As, Sn, Bi, Fe, Pb, Cd, Cu и Se. Установлено, что ферроцианид K в слабощел. среде предотвращает восстановление Cu и Se молочным сахаром до элементарного состояния. Резюме авторов

57209. Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XXXII. Косвенное комплексометрическое определение фторидов при помощи солей двухвалентного свинца. Вржештял, Гавирж, Брандштетр, Котрлы (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XXXII. Nepřímé komplexometrické stanovení fluoridů olovnatými solemi. Vřešťál Jan, Havíř Josef, Brandštetr Jiří, Kotrlý Stanislav), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1677—1679 (чешск.)

Описан метод, основанный на осаждении F^- избытком $PbCl_2$ в форме PbClF и последующем комплексометрич. определении избытка Pb^{2+}. Для колич. протекания р-ции осаждения необходим избыток как Pb^{2+}, так и Cl^-. Во избежание гидролиза $PbCl_2$ анализируемый р-р перед прибавлением Pb^{2+} подкисляют. Ионы H^+, выделяющиеся при образовании PbClF, нейтрализуют гексаметилентетрамином (I). Т-ра при осаждении PbClF практически не влияет на результаты определения F^-. Колич. выделение осадка PbClF заканчивается в течение 1 часа. В качестве индикатора пригодны пирокатехиновый фиолетовый или ксиленоловый оранжевый. При определении F^- анализируемый р-р, содержащий 4—60 *мг* F^- в 40—60 *мл*, нейтрализуют разб. р-ром HNO_3 в присутствии метилового оранжевого, прибавляют 0,5 *мл* 0,5 *M* NaCl и точно 150 *мл* р-ра $PbCl_2$ с известным титром (насыщ. р-р $PbCl_2$ разбавляют прибавлением 10% воды), в случае необходимости нейтрализуют 1%-ным р-ром I по метиловому оранжевому, выдерживают 1 час, разбавляют водой до 250 *мл* и фильтруют. К 100—150 *мл* фильтрата прибавляют 10 капель 0,1%-ного водн. р-ра пирокатехинового фиолетового и буферный р-р I (100 *мл* 10%-ного р-ра I + 15 *мл* 1 н. HNO_3) до отчетливой синей окраски р-ра и титруют 0,05 *M* аммиачным р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты. В качестве индикатора можно применить также ксиленоловый оранжевый (5—6 капель 0,1%-ного водн. р-ра), причем в этом случае в конце титрования целесообразно прибавить $\sim$1 *мл* указанного буферного р-ра I. Сульфаты до конц-ии 2% не мешают. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1958, 32161. Karel Kámen

57210. Микроопределение фтора. Самаксон, Словик, Зобель (Microdetermination of fluorine. Samachson Joseph, Slovik Norman, Sobel Albert E.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1888—1891 (англ.)

Предложен метод фотометрич. определения микроколичеств F в различных биологич. материалах по обесцвечиванию приготовленного новым способом ализарин-ториевого лака после дистилляции F с водяным паром в несколько упрощенном приборе, описанном ранее (Huckabay W. B. и др., Analyt. Chem., 1947, 19, 154). $\leqslant$50 *мг* анализируемого образца помещают в прибор для дистилляции, предварительно промытый сначала пропусканием водяного пара в течение 50 мин., а затем ацетоном и высушенный отсасыванием паров при помощи водоструйного насоса. К образцу прибавляют 1 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) или 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 (в случае твердых или жидких образцов соответственно), 100 *мг* Ag_2O (в случае присутствия больших кол-в Cl) и нагревают реакционную трубку, помещенную в баню из *сим*-тетрахлорэтана до т-ры кипения (+146°), пропуская одновременно через реакционную смесь водяной пар. Дистиллят собирают в мерную колбу емк. 10—25 *мл* (в присутствии $\sim$ 10 γ F достаточно 8,5 *мл* дистиллята; продолжительность дистилляции в этом случае 10—20 мин.), прибавляют 1—3 *мл* ализарин-ториевого лака (24 *мл* монохлорацетатного буферного р-ра, содержащего 18,9 г $CH_2ClCOOH$ и 4 *г* NaOH в 100 *мл* воды смешивают с 15 *мл* 0,2%-ного водн. р-ра ализарина S, прибавляют 6 *мл* 0,25%-ного р-ра $Th(NO_3)_4$ и 5 *мл* воды), разбавляют водой до метки и фотометрируют при 525 *мμ*. Кол-во F определяют по калибровочному графику, построенному с использованием водн. р-ра NaF, содержащего 10 γ/*мл* F. Получены удовлетворительные результаты. Р. Моторина

57211. Фотометрическое определение фторидов. Челеховский, Голер (Fotometrické stanovení fluoridů. Čelechovský Jaroslav, Holer Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2129—2130

(чешск.); Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, **23**, № 3, 542—545 (нем.; рез. русск.)

Изучена степень обесцвечивания красного р-ра комплекса антипирина (Ant) с Fe^{3+} ионами F^- в зависимости от конц-ии F^- и в-в, принимающих участие в р-ции. Наибольшее понижение оптич. плотности окрашенного р-ра вследствие взаимодействия ионов $Fe_3Ant_3^{6+}$ с F^- с образованием бесцветного комплекса FeF^{2+} наступает при pH 2,00 и конц-ии Ant $4 \cdot 10^{-2}$ *M*. При этих условиях, основываясь на эффекте обесцвечивания, можно фотометрически определить F^- (при 465 *мμ*) при конц-ии 35—300 γ F в 25 *мл* конечного р-ра с наивысшей относительной ошибкой, колеблющейся от —3,1 до +4,6%. Оптимальная конц-ия Fe^{3+} при применении 1-, 2- и 5-*см* кювет составляет $10,75 \cdot 10^{-6}$, $5,70 \cdot 10^{-6}$ и $3,15 \cdot 10^{-6}$ *M*. Соответственно сильные восстановители и соединения, образующие с Fe^{3+} или же с F^- прочные комплексы, мешают. Присутствие 100-кратного кол-ва Cl^- и 200-кратного кол-ва SO_4^{2-} не мешает. Jiří Vaněček

57212. **Титриметрическое определение ионов брома.** Секереш (Über die titrimetrische Bestimmung der Bromid-Ionen. Szekeres Ladislaus), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 3, 198—201 (нем.)

Описан метод, основанный на окислении Br^- избытком $KBrO_3$ до Br_2 (р-ция протекает до конца в течение 15 мин. в среде ~1,0 н. H_2SO_4), восстановлении выделившегося Br_2 в форме OBr^- с помощью H_2O_2 или HCOONa и на йодометрич. оттитровывании избытка $KBrO_3$. Присутствие 30-кратного кол-ва Cl^- при общей конц-ии галогенидов ⩽ 0,05 н. не мешает определению Br^-; J^- мешает. При определении Br^- к 10 *мл* анализируемого р-ра, 0,02—0,1 н. по галогенидам (Cl^- и Br^-), прибавляют 15 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ и 25 *мл* 2 н. H_2SO_4, выдерживают 15 мин., нейтрализуют 5 н. р-ром NaOH (10 *мл*), прибавляют 3 *г* твердого $NaHCO_3$ и 15 *мл* 3%-ной H_2O_2, нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа (~15 мин.), охлаждают, разбавляют водой, прибавляют 20 *мл* 2%-ного р-ра KJ, 15 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и титруют 0,05—0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Одновременно проводят контрольное титрование. 1 *мм* 0,1 н. KBr восстанавливает 1,2 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$. С. Гецова

57213. **Косвенный фотометрический метод определения цианида.** Ольвейлер, Медич (Indirect absorptiometric determination od cyanide. Ohlweiler Otto A., Meditsch Jorge O.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 450—451 (англ.)

Модифицирован и усовершенствован ранее описанный метод определения CN^- по обесцвечивающему влиянию CN^- на комплекс Hg с *n*-диметиламинобензилиденроданином (I) (РЖХим, 1956, 29348) применением техники дифференциальной спектрофотометрии при определении больших кол-в CN^- и изучением влияния SCN^- и S^{2-}. 3 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 0,3 γ/*мл* CN^-, и 1 *мл* насыщ. р-ра винной к-ты, помещают во внешнее отделение чашки Конвэя, а во внутреннее отделение этой чашки наливают 3 *мл* р-ра $Hg(NO_3)_2$, содержащего 18,7 γ/*мл* Hg^{2+}. Диффузия CN^- продолжается 2 часа при комнатной т-ре (или 1 час при 38°). 2 *мл* р-ра из внутреннего отделения чашки переносят в конич. колбу емк. 200 *мл*, добавляют 41 *мл* воды, 5 *мл* 0,8 н. HNO_3 и 2 *мл* 0,015%-ного спирт. р-ра I (при помешивании), выдерживают 20 мин. в темном месте и фотометрируют при 470 *мμ*. Кол-во CN^- определяют по калибровочному графику, построенному по результатам фотометрирования р-ров, содержащих 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 γ CN^-, 2 *мл* р-ра $Hg(NO_3)_2$, 39 *мл* воды и 5 *мл* 0,8 н. HNO_3. При содержании >1,5 γ CN^- в 3 *мл* р-ра используют метод дифференциальной спектрофотометрии (р-р сравнения содержит 1 γ CS^-). S^{2-} (при ⩽ 150 γ/*мл*) предварительно осаждают добавлением 0,2 *мл* 20%-ного р-ра $Cd(NO_3)_2$ и отфильтровывают CdS. Р. Моторкина

57214. **Титрование гидрохиноном и подобными восстановителями. IV. Определение азидов на основе обменной реакции осаждения.** Крейзова, Симон, Зыка (Titrace hydrochinonem a podobnými redukujícími činidly. IV. Stanovení azidu výměnnou sráżecí reakcí. Krejzová Emilie, Simon Vladimír, Zýka Jaroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 9, 1764—1766 (чешск.)

Описан метод определения небольших кол-в азидов (A), основанный на обменной р-ции между A и Ag_2CrO_4. Так как AgN_3 менее растворим, чем Ag_2CrO_4, то после прибавления суспензии Ag_2CrO_4 к р-ру A протекает р-ция: $2NaN_3 + Ag_2CrO_4 = 2AgN_3 + Na_2CrO_4$; в фильтрате определяют эквивалентное A кол-во CrO_4^{2-} титрованием р-ром гидрохинона (I). Благодаря более низкому эквиваленту NaN_3 (1 *мл* 0,1 н. I соответствует 4,33 *мг* NaN_3) этот метод является более чувствительным, чем метод прямого титрования A р-ром $AgNO_3$ (1 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ соответствует 6,50 *мг* NaN_3). При определении A анализируемую пробу, содержащую ~3—60 *мг* NaN_3, растворяют в небольшом кол-ве воды, прибавляют суспензию ~12 *г* чистого Ag_2CrO_4 и 1 каплю 2%-ного р-ра KNO_3, разбавляют водой до 50 *мл* и фильтруют. 25 *мл* полученного фильтрата подкисляют 20%-ной H_2SO_4 (20 *мл*) и титруют потенциометрически или визуально (с применением дифениламина в качестве индикатора) 0,1 н. р-ром I. Этим методом можно определить также Cl^-, Br^- и J^-. Принцип метода пригоден также для определения SO_4^{2-}, причем в этом случае применяют суспензию $BaCrO_4$ (РЖХим, 1957, 8534). Для достижения колич. протекания соответствующей обменной р-ции, реакционную смесь, подкисленную соляной к-той до конц-ии ~0,1 *M*, нагревают ~10 мин. на водяной бане, в горячем состоянии нейтрализуют аммиаком, выдерживают 8—10 час. и далее продолжают анализ, как при определении A. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 19600. Karel Kámen

57215. **Применение радиометрических методов для одновременного раздельного определения содержания урана, тория, радия и калия в кислых изверженных породах. Сердюкова А. С., Капитанов Ю. Т.,** Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 88—94 (рез. англ.)

Разработана методика одновременного раздельного определения U, Th, Ra и K в кислых изверженных породах. При анализе искусств. смесей (140 *г*), содержащих $6 \cdot 10^{-4}$% U, $18 \cdot 10^{-4}$% Th, $2 \cdot 10^{-10}$% Ra и 9% K (содержание U в этих смесях почти на порядок ниже, чем содержание его в эльджуртинских гранитах), получены удовлетворительные результаты. Установлено, что для успешного применения методики раздельного определения U, Th, Ra и K в горных породах основное значение имеет правильный выбор эталонов и учет всех факторов, оказывающих влияние на результаты измерения. Определения малых кол-в U, Th, Ra и K можно производить на любой аппаратуре, удовлетворяющей следующим основным требованиям: высокая чувствительность (должен чувствоваться эталон с содержанием радиоактивных элементов на порядок ниже содержаний этих элементов в исследуемых пробах) и достаточная стабильность в работе, обеспечивающая постоянство коэф. в течение длительного времени измерения. Резюме авторов

57216. **Скорый метод определения меди, свинца и цинка в полиметаллических рудах и продуктах их обогащения. Файнберг С. Ю., Бляхман А. А., Филатова Л. Н.,** Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 1, 18—20

Согласно разработанной авторами методике в анализируемом р-ре после разложения проб сначала определяют Cu йодидным методом в присутствии NH_4HF_2, а затем Pb и Zn — комплексонометрич. титрованием. Перед титрованием свинца Fe, Cu, Zn и Cd переводят в комплексные цианиды, предварительно восстановив Fe аскорбиновой к-той или гидразином. Для последующего титрования Zn комплексоном III предварительно цианидный комплекс Zn разрушают формалином. В качестве комплексометрич. индикаторов применяют эриохромовый черный Т или смесь 2 вес. ч. эриохромового черного Т и 1 вес. ч. тропеолина ОО, растертую со 100 вес. ч. NaCl. Для маскирования Ca, Mg и Al используют NH_4F. Марганец не маскируется ни фторидом, ни цианидом и титруется комплексоном III вместе с Pb; поэтому определение Pb в присутствии Mn невозможно. При анализе промежуточных продуктов обогащения полиметаллич. руд описанной методикой получены воспроизводимые результаты. Ф. Судаков

57217. Анализ металлического никеля. XII, XIII. Определение чистоты. Йокосука (Yokosuka Shigeru), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 12, 753—756; 756—761 (японск.; рез. англ.)

XII. Для выяснения причины ненормального осаждения Ni в процессе электролиза из аммиачного р-ра (сообщение XI, РЖХим, 1958, 43069) проведено изучение электролиза при различных условиях (изменяли продолжительность и т-ру электролиза, плотность тока). Установлено, что электролиз при повышенной т-ре приводит к завышенным результатам, обусловленным соосаждением Pt, причем на соосаждение Pt оказывают некоторое влияние плотность тока и величина навески. Существует также зависимость между кол-вом соосажденной Pt и кол-вом Ni, остающегося в электролите. Электролиз при низких т-рах также приводит к завышенным результатам, но в этом случае завышение результатов связано с адсорбцией H_2 (за исключением случая электролиза при плотности тока 0,1 *а/дм²*); величина завышения результатов зависит от плотности тока и величины навески. На основании полученных результатов разработаны оптимальные условия электролитич. определения Ni.

XIII. Изучено поведение сопутствующих никелю элементов (Cu, Pb, Bi, Sb, As, Sn, Cd, Fe, Al, Cr, Mn, Zn и Mg) при электролитич. определении Ni в разработанных выше условиях. Испытаны методы удаления элементов, мешающих электролитич. определению Ni, в частности методы удаления элементов II аналитич. группы, Fe, Mn и др.; рассмотрены потери Ni при удалении этих элементов. На основании полученных результатов и результатов предыдущих сообщений разработан метод, с помощью которого проанализировано 20 образцов никеля высокой частоты; при анализе образцов, содержащих $> 99{,}95\%$ Ni + CO и $< 99{,}94\%$ Ni + Co, стандартное отклонение результатов составило 0,005 и 0,01% соответственно. Резюме автора

57218. Спектральный метод определения малых количеств свинца, олова, кадмия и висмута в металлическом рении. Куценко Ю. И., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 107—111 (рез. англ.)

Для отделения Re от примесей 1 *г* анализируемого металла растворяют в 10 *мл* HNO_3 (1 : 1), к полученному р-ру прибавляют CH_3COOH и р-р CH_3COOTl (или $TlNO_3$), осадок перрената Tl отфильтровывают и промывают лед. CH_3COOH и C_2H_5OH; фильтрат, содержащий определяемые элементы-примеси, упаривают в кварцевой чашке до 10 *мл*, прибавляют р-р $Be(NO_3)_2$ и 3—6 *мл* NH_4OH. Белый осадок подсушивают, прокаливают при 500° и растирают. Эталоны готовят внесением р-ров нитратов определяемых элементов в чистую окись Be и обрабатывают так же, как и концентраты. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 10 *а* при дуговом промежутке 3 *мм* и фотографируют на среднем спектрографе. Пробу 20 *мг* помещают в угольный электрод (анод) с отверстием диам. 3,5 *мм* и глубиной 5 *мм*. Аналитич. линии: Sb 2598,0, Bi 3067,7, Cd 2288,0 A; линией сравнения служит фон. Градуировочный график строят в координатах ΔS, $\lg C$. Для определения величины потерь в процессе отделения Re применяют радиоактивные индикаторы. Bi, Cd и Sb полностью переходят в р-р; потери Sn с осадком до 30%. Чувствительность анализа $1 \cdot 10^{-4}\%$ при обогащении в 20 раз. Ошибка в воспроизводимости анализа 15—20%. Описан также метод обогащения с отгонкой Re_2O_7 при 200—300°; примеси после отгонки остаются на угольном порошке. Точность и чувствительность анализа такие же, как указано выше. Г. Кибисов

57219. Определение примесей металлов в сверхчистой сурьме дитизоновым методом. Хеберли (Die Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in ultrareinem Antimon mit Hilfe der Dithizomethode. Häberli Erich), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 1, 15—20 (нем.)

Разработан простой и быстрый метод определения примесей металлов (ПМ) в сверхчистой сурьме, применяемой в качестве полупроводникового материала. 1 *г* сурьмы растворяют в смеси конц. HCl и Br_2, а образующуюся при этом $SbBr_3$ — в 30 *мл* насыщ. слабощел. р-ра тартрата K — Na. При pH ~ 7,5 ПМ экстрагируют сначала порцией 0,5 *мл* 0,002%-ного хлороформного р-ра дитизона, а затем последовательно порциями по 0,2 *мл* того же р-ра до неизменяющейся окраски слоя $CHCl_3$. После этого к р-ру прибавляют 0,3 γ Zn (в форме $ZnCl_2$) и повторяют экстрагирование. Одновременно проводят контрольное экстрагирование без Sb с теми же кол-вами реактивов. Содержание ПМ (в пересчете на Zn) вычисляют по ф-ле: $0{,}3(a - c)/b \cdot 10\,000$, где a, b и c — кол-ва (в *мл*) хлороформного р-ра дитизона, израсходованные при экстрагировании ПМ, добавленного Zn и при контрольном экстрагировании соответственно. Описанным методом определяют $1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}\%$ суммы ПМ (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Pt, Au, Hg и Pb) с ошибкой $< 30\%$. Pd, Sn, Tl и Bi из тартратных р-ров дитизоном не экстрагируются. А. Немодрук

57220. Определение азота в металлах методом сожжения. I. Определение азота и углерода в стали и титане. II. Определение азота и углерода в ферросплавах. Цутия (Tsuchiya Masahiko), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 12—17; 17—21 (японск.; рез. англ.)

I. Из известных методов определения N в металлах метод Кьельдаля дает наиболее удовлетворительные результаты. Однако этот метод требует много времени и умения при обработке остатка, остающегося при растворении нитридсодержащих металлов в к-тах. В том случае, когда окислением достигается полное разложение образца, все нитриды можно определить методом сожжения. Малые кол-ва N_2, образующегося в результате сожжения, весьма точно определяются масс-спектрометрически. В этом случае одновременно можно определять и другие газообразные компоненты анализируемых образцов. Комбинированным методом сожжения и масс-спектрометрии осуществлено определение N и C в стали, губчатом титане и N в нитридах Fe, Al и Cr. Во всех случаях, за исключением нитрида Cr, получены удовлетворительные результаты.

II. Изучено определение N в ферросплавах (анализ которых методом Кьельдаля весьма затруднителен) при различных условиях сожжения. В качестве флюса при сожжении вместо окиси Pb использованы газообразный O_2 или смешанный флюс. Осуществлено

определение N и C в ферросилиции сожжением образцов в атмосфере O_2 при низком давлении и с окисью Pb в качестве флюса. При определении N и C в феррохроме удовлетворительные результаты получены в случае сожжения образцов, измельченных до 100 меш, в присутствии смеси $Pb_3O_4 + B_2O_3$ в качестве флюса. Подтверждено, что определение N в легкосжигаемых материалах, таких как сталь или титан, можно производить с использованием одной окиси Pb, как описано в сообщении I. Резюме автора

57221. **Колориметрическое определение содержания карбида железа в сталях. Попова Н. М., Заславская Л. В.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 26—29

Описан метод, основанный на фотометрировании р-ра окрашенного продукта, который образуется в результате восстановления NO_2-групп пикрата Na (**I**) при нагревании дисперсного карбида железа (КЖ) с разб. щел. р-ром **I**. Тонкоизмельченный порошок металлич. Fe не вызывает в этих условиях окрашивания р-ра I, анодные осадки, обогащенные остаточным аустенитом, слабо окрашивают р-р **I**, по-видимому, вследствие присутствия в осадке некоторых кол-в КЖ. Осадки КЖ, выделенные из стали У8 (отпущенной при различных т-рах от 160 до 600°) анодным растворением стали в охлажд. р-ре KCl (содержащем лимонную к-ту) при плотности тока 0,002 *а/см²* и промытые декантацией холодной водой и спиртом, быстро отфильтровывали через тигель Гуча с бумажной подкладкой и высушивали в эксикаторе над P_2O_5 в течение 20 час. Навески полученного таким образом КЖ, соответствующие 2—20 *мг* Fe, смачивали пятью каплями 20%-ного р-ра NaOH, прибавляли 25 *мл* 0,1%-ного р-ра пикриновой к-ты, кипятили 30 мин. с обратным холодильником, охлаждали, фильтровали через плотный бумажный фильтр (в осадках определяли Fe) и полученные фильтраты фотометрировали с зеленым светофильтром. На результаты определения КЖ влияет степень дисперсности частиц КЖ: интенсивность окраски р-ров в случае образцов КЖ, отпущенных при 600°, значительно ниже, чем в случае высокодисперсных КЖ, полученных при отпуске стали при 200, 300 и 400°. Поэтому калибровочные графики необходимо строить с учетом дисперсности анализируемых осадков КЖ. Ф. Судаков

57222. **Определение меди, висмута, олова, сурьмы, мышьяка и свинца в ферровольфраме. Костяновская Н. М., Бабаев М. В.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 254—255

Описаны ускоренные методики определения Cu, Bi, Sn, Sb, As и Pb, применяемые в лаборатории Челябинского завода ферросплавов для контроля произ-ва. В основу этих методик положены методы определения указанных элементов в W-концентратах, описанные С. Ю. Файнбергом (Анализ руд цветных металлов, Металлургиздат, 1953). Один аналитик за 1 смену полностью заканчивает определение W, Fe, Si, Mn, P, Cu, Sn и As более чем в двух пробах ферровольфрама и одновременно другой аналитик за 1 смену определяет Bi, Sb и Pb в шести параллельных пробах. Ф. Судаков

57223. **К выделению ниобия, тантала и титана из ферротанталониобия. Ласнер, Шарф** (Zur Abtrennung von Niob, Tantal und Titan in Ferrotantalniob. Lassner E., Scharf R.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 1, 21—22 (нем.)

Метод выделения Nb, Ta и Ti из твердых сплавов (РЖХим, 1958, 28502) модифицирован для отделения этих металлов от Fe при анализе ферротанталониобия. 0,1 *г* анализируемого образца растворяют при нагревании в смеси 5 *мл* HNO_3 и 5 *мл* HF, р-р разбавляют водой (20 *мл*), прибавляют 15 *мл* глицерина и 50 *мл* 4%-ного р-ра H_3BO_3 (для маскирования F^-), вливают в смесь, содержащую 150 *мл* 25%-ного NH_4OH, 150 *мл* воды и 2 *г* комплексона III (последний прибавляют для предотвращения осаждения Fe^{3+}), нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин. После отстаивания осадок отфильтровывают и промывают горячим разб. р-ром NH_4OH. Фильтр с осадком высушивают, сжигают, прокаливают при 1000° и взвешивают. Прокаленный остаток состоит из окислов Nb, Ta и Ti. Полученные результаты хорошо согласуются с данными купферонового метода (расхождение $\leqslant$0,6%). А. Немодрук

57224. **Точность пирогидролитического определения фтора и урана во фториде уранила и тетрафториде урана. Хиббитс** (Precision of the pyrohydrolytic determination of fluoride and uranium in uranyl fluoride and uranium tetrafluoride. Hibbits James O.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1760—1762 (англ.)

Статистически изучена точность определения F и U в UO_2F_2 и UF_4 пирогидролитич. методом, заключающимся в пропускании перегретого водяного пара при 400—1000° над указанными солями с последующей конденсацией и титрованием образующейся HF. Пробу 0,3—0,4 *г* UF_4, отвешенную с точностью 0,1 *мг* в Pt-лодочке, помещают в реакционную трубку, через которую пропускают равномерный ток водяного пара при нагревании до 850—900°, собирая дистиллят в течение 15 мин. в полиэтиленовый приемник. Полученный р-р HF титруют 0,1 н. р-ром NaOH с фенолфталеином в качестве индикатора. Затем собирают еще 1—2 порции дистиллята, которые приливают к розовому протитрованному р-ру; если при этом не происходит обесцвечивания р-ра, то отгонку считают законченной. Взвешиванием Pt-лодочки с остатком U_3O_8 определяют кол-во U. При анализе UF_4 фтор определяют аналогичным образом, а для определения U остаток, состоящий из смеси UO_2 и U_3O_8, переводят в U_3O_8 прокаливанием на воздухе в течение 15 мин. Максим. статистич. ошибка, находимая по ф-ле $\Sigma_1^N Y^2 - \Sigma_1{}^m\{[\Sigma_1^{N_k}(Y)]^2/N_k\}$ (где Y — ошибка одного определения, N^1 — общее число определений, N_k — число анализов данного образца, m — общее число образцов), составляет при определении F$\leqslant\pm$0,44%, а при определении U$\leqslant\pm$0,17%. Р. Моторкина

57225. **Определение некоторых следовых примесей в графите радиоактивационным анализом. Часть 1. Ванадий. Смейлс, Маппер** (The determination of certain trace impurities in graphite by radioactivation. Part 1. Vanadium. Smales A. A., Mapper D. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, N C/R 2392, 19 pp., ill.) (англ.)

Из числа элементов, присутствующих в очень чистом графите (Г) и обладающих короткоживущими радиоизотопами, только V дает после 4-минутного облучения образца Г в котле медленными нейтронами заметную наведенную активность, принадлежащую V^{52} с $T_{1/2}$ 3,7 мин. Простое сравнение β-активностей, измеренных с помощью Г.— М.-счетчика, в один и тот же момент времени после окончания облучения образца и стандарта, приготовленного прокаливанием до образования V_2O_5 смеси NH_4VO_3 с сукрозой в качестве разбавителя, позволяет просто и быстро определить содержание V в Г без проведения каких-либо дополнительных хим. операций. Большая энергия β-излучения V^{52} устраняет необходимость введения поправок на самопоглощение при условии приготовления равномерно распределенных по площади измерительной тарелочки образцов и стандарта. Чувствительность метода, обычно составляющая $< 1 \cdot 10^{-6}$ ч. V в Г, из-за трудностей, связанных с приготовлением образцов для счета весом > 200 *мг*,

ограничивается величиной $10 \cdot 10^{-6}$. При наличии однородных образцов Г получаются весьма хорошо воспроизводимые результаты, и это обстоятельство может быть использовано в свою очередь для суждения об однородности партии мелких образцов Г. Метод, однако, требует устройства спец. быстродействующего пневматич. механизма, позволяющего в течение нескольких секунд вводить в зону облучения и выводить из нее облучаемые образцы, так как он применим только при коротких периодах облучения образцов Г. А. Горюнов

57226. **Спектральное определение следовых количеств металлов в нефтяных фракциях с применением метода мокрого озоления. Хансен, Ходжкинс** (Wet ash spectrochemical method for determination of trace metals in petroleum fractions. Hansen John, Hodgkins C. R.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 368—372 (англ.)

Для исследования отравления катализатора при крекинге нефти разработан спектральный метод определения Fe, Ni и V в нефтяных продуктах. Во избежание потерь определяемых примесей применяют мокрое озоление пробы с помощью конц. H_2SO_4. Озоленные остатки собирают на порошке металлич. Cu. Во избежание образования $CuSO_4$ при недостатке органич. в-в, к образцу добавляют глицерин. К 40 *мг* порошка Cu прибавляют анализируемую пробу, 2 *г* глицерина и 4 *мл* конц. H_2SO_4 и выдерживают при $\sim$450° до полного обугливания органич. в-ва. Остатки С сжигают при 550°, охлаждают и смешивают золу с 40 *мг* порошка графита. Полученной смесью наполняют отверстие графитового электрода диам. 3 *мм* и глубиной 1,5 *мм*, заточенного на конус 90°. Эта форма электрода локализирует положение дугового разряда на краях отверстия. Спектры возбуждают в высоковольтной дуге переменного тока (5 *кв*, 2 *а*) при дуговом промежутке 6 *мм* и фотографируют в течение 50 сек. на дифракционном спектрографе. Этим способом можно определить $5 \cdot 10^{-6}$% Ni и V в 10 *г* пробы с ошибкой 8—12%. Более значительную ошибку определения Fe (в 3—4 раза большую) авторы объясняют неоднородностью распределения Fe в золе и возможными загрязнениями в процессе озоления проб. Помимо фотографич. варианта методики описан также спектрометрич. вариант анализа на квантометре при возбуждении спектров в низковольтном искровом разряде. Продолжительность полного анализа одного образца при фотографич. варианте 75—90 мин. Б. Львов

См. также: Анализ неорганич. в-в: определение неорганического фосфора 21520Бх. Спектральное определение Si и Mn в крови 21602Бх. Определение аминного азота в растениях 22614Бх. Открытие Mn-54 в радиоактивных осадках 56617. Почвенный анализ для геохимических поисков свинцово-серебряных месторождений 57026. Анализ воды 57092, 57843, 58830

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

57227. **Определение чистоты с помощью точки плавления. Ограничения, выявившиеся при калориметрическом исследовании в области плавления. Мак-Куллох, Уоддингтон** (Melting-point purity determinations: limitations as evidenced by calorimetric studies in the melting region. McCullough John P., Waddington Guy), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 1, 80—96 (англ.; рез. нем., франц.)

Для подготовки пробы к определению т-ры плавления калориметрич. методом ее сначала быстро охлаждали (1—2 град/мин.) до начала кристаллизации. После ее окончания охлаждали до 90° K в течение 12 час. Затем нагревали до т-ры плавления и расплавляли 5—10% в-ва, выдерживали при т-ре плавления 8 час., перекристаллизовывали и охлаждали на 30° ниже т-ры плавления (12 час.). После кристаллизации к калориметру подводили известное кол-во энергии, достаточное для расплавления 10% пробы. Т-ру периодически наблюдали и отмечали, когда она становилась постоянной. Так же поступали, расплавляя 25, 50, 70% пробы. Затем ее расплавляли полностью и нагревали на 5—10° выше т-ры плавления. Мол. содержание примесей (N) рассчитывали по ур-нию $N = AF(T - T')$, где A — криоскопич. константа; T' — т-ра в момент расплавления части пробы F; T — т-ра тройной точки, найденная экстраполяцией кривой плавления, построенной в координатах T и $1/F$, до $1/F = 0$. На основании исследования более 125 органич. в-в установлено, что часто полученные кривые плавления представляют собой кривые псевдоравновесия в результате неравномерного распределения примесей в жидкой фазе или в жидкой и твердой фазах и образования твердых р-ров. Вследствие этого ошибка определения содержания примеси может достигнуть 200%, что соответствует ошибке определения чистоты продукта. Предложен режим определения, обеспечивающий миним. ошибку. М. Пасманик

57228. **Идентификация органических соединений. Сообщение XXI. О выборе системы растворителей при разделении органических соединений методом хроматографии на бумаге. Гаспарич, Вечержа** (Über die Wahl der Lösungsmittelsysteme bei der papierchromatographischen Trennung ogranischer Verbindungen. XXI. Mitt. über die Identifizierung organischer Verbindungen. Gasparič J., Večeřa M.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 68—91 (нем.; рез. англ., франц.)

На примерах изменений величин R_f при хроматографич. разделении продуктов бензидиновой перегруппировки, солей этиламинов, хлоргидратов алкиламинов, фенолов, 3,5-динитробензойных эфиров, 2,4-динитрофенилгидразонов, алифатич. альдегидов, нафтиламин- и нафтолсульфокислот, *н*- и изопропиловых спиртов и ряда других органич. соединений при использовании различных систем р-рителей, показано, что, изменяя характер неподвижной фазы (водн., неводн., полярный, неполярный р-ритель) или полярность и состав подвижной фазы, можно изменять порядок перемещения зон на хроматограмме и получать заданные значения R_f. Главным условием успешного разделения является малая растворимость продукта в подвижной фазе и хорошая его растворимость в неподвижной фазе. Для выполнения этого условия можно употреблять реакционноспособные р-рители или превращать анализируемые в-ва в растворимые в воде соли. Эффективность разделения органич. в-в зависит от различий между функциональными группами, их числа, полярности, относительного расположения, их основности или кислотности, числа С-атомов в гомологах, внутри- и межмолекулярных водородных связей и пространственных факторов. При незначительной разнице растворимости разделяемых в-в рекомендуется превращать их в производные с более отчетливо выраженными структурными различиями. Сообщение XIX см. РЖХим, 1958, 46452. Т. Леви

57229. **Органическая химическая микроскопия. Часть I. Пикраты аминов в качественном органическом анализе. Данбар, Кнутсон** (Organic chemical microscopy. Part I. Amine picrates in qualitative organic analyses. Dunbar Ralph E.,

Knuteson John), Microchem. J., 1957, 1, № 1, 17—37 (англ.)

В дополнение к обычному методу идентификации органич. соединений по т-рам плавления их производных автор считает полезным использование микроскопии. Проведено микроскопич. исследование и сняты микрофотографии (с увеличением $\times 40$ и $\times 100$) твердых пикратов (П) 50 аминов (А), 36 из которых являются жидкостями (микрофотографии приведены). П получали в результате р-ции между кипящим насыщ. спирт. или бензольным р-ром пикриновой к-ты и жидким А или насыщ. р-ром твердого А в кипящем спирте или бензоле и очищали 2-кратной перекристаллизацией из 95%-ного спирта. Установлено, что все 50 изученных А превращаются в П, которые выделяются в виде окрашенных кристаллов. П 2-диэтиламиноэтанола образуют 2 отчетливые модификации. П некоторых тяжелых орто-замещенных аминов, напр. 2,4,6-коллидина, выделяются из реакционной смеси очень медленно, хотя обычно с хорошим выходом. Попытки сопоставить форму кристаллов со строением молекул А оказались большей частью безрезультатными; форма кристаллов не зависит от принадлежности А к типу первичных, вторичных или третичных А. Однако 6 циклич. А с конденсированными ядрами, за исключением α-нафтиламина, образуют П, кристаллизующиеся в виде игл. П 4 насыщ. циклич. А кристаллизуются в виде призм. Из 12 алифатич. А только одна мочевина образует П, кристаллизующийся в форме игл. П анилина и пиридина образуют призмы. Тенденция к образованию иглообразных П, по-видимому, увеличивается с увеличением числа заместителей в ядре. N-метиланилин, N-этиланилин и N,N-диметиланилин кристаллизуются в форме прямоугольных пластинок, а N,N-диэтиланилин — в форме гексагон. пластинок или призм. Библ. 50 назв.

А. Горюнов

57230. **Получение производных продуктов при малых количествах органических соединений и пределы чувствительности органических реакций. Херонис, Стейн, Леви** (Derivatization of small quantities of organic compounds and lower limits of organic reactions. Cheronis Nicholas D., Stein Herman, Levey Victor M.), Microchem. J., 1957, 1, № 1, 39—53 (англ.)

Получение производных продуктов (ПП) является заключительной стадией в систематич. качеств. анализе органич. соединений. Открываемое в-во идентифицируется в виде одного или двух его ПП путем сравнения свойств последних со свойствами известных в-в. Открываемый минимум (ОМ) определяется автором как миним. конц-ия реагирующего в-ва, обеспечивающая при определенных условиях образование такого кол-ва ПП, при котором он еще может быть идентифицирован. Для идентификации ПП по т-рам плавления и величинам R_f на бумажных хроматограммах требуется 1—2 γ ПП, при рентгеновском анализе 5—10 γ, а при анализе по ИК-спектрам 20 γ. В качестве ПП для качеств. анализа карбонильных соединений (КС) автор выбрал 2,4-динитрофенилгидразоны (ДГ), получаемые в результате р-ций КС с хлоргидратом 2,4-динитрофенилгидразина, и определил ОМ 25 КС при их исходных конц-иях в реакционной смеси $5\cdot10^{-2}$—$5\cdot10^{-4}$ *M*. ДГ идентифицировали по т-рам плавления. Установлено, что для циклич. кетонов и некоторых ароматич. альдегидов и кетонов ОМ в реагирующей смеси 5 γ на 100 μл, тогда как для большинства других КС ОМ составляет 50 γ на 100 μл. Следовательно, при анализе микрограммовых кол-в КС необходимо поддерживать возможно меньший объем реакционной смеси и придерживаться конц-ий 10^{-1}—10^{-2} *M*.

А. Горюнов

57231. **К качественному анализу органических соединений. Розенталер** (Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen. Rosenthaler L.), Pharmac. acta helv., 1957, 32, № 11, 433—441 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Окрашивание, наблюдающееся при обработке продажных препаратов диэтилового эфира (I) смесью 1% р-ра фурфурола (II) в лед. CH_3COOH и конц. H_2SO_4, вызывается продуктами окисления I. Совершенно чистый I, напр. получаемый путем многодневного настаивания с металлич. Fe, не дает никакой цветной р-ции (ЦР). Изопропиловый эфир (продажный и чистый) дает ЦР с II и многими ароматич. альдегидами; некоторые из этих ЦР сопровождаются флуоресценцией (обычно розовой) в дневном свете. Многие ароматич., гидроароматич. и некоторые гетероциклич. соединения образуют красно-коричневые, часто почти черные, продукты р-ции с H_2O_2 + конц. H_2SO_4; подавляющее большинство алифатич. в-в не дает этой ЦР. Сильные органич. восстановители, такие как фруктоза, диоксиацетон, гидрохинон и др., в присутствии HCl, а аскорбиновая к-та и хлоргидрат фенилгидразина даже в отсутствие HCl восстанавливают H_2SeO_3, причем образуется розовый колл. осадок Se. Спирты, фенолальдегиды и кетоны дают ЦР с р-ром II в лед. CH_3COOH в присутствии этилуретана и HCl. Фенолы дают довольно чувствительные ЦР с оксиметилфурфуролом, камфора — с ванилином, высшие спирты в присутствии конц. H_2SO_4 — с некоторыми ароматич. альдегидами, такими как салицилальдегид, пиперонал, *м*-нитробензальдегид и др. Приведено подробное описание перечисленных ЦР с отдельными в-вами и техника их выполнения.

А. Горюнов

57232. **Количественный анализ органических соединений. XIII. Быстрый микрометод для определения С и Н в органических веществах. Вечержа, Шнобл, Сынек. XIV. Микроопределение серы. Вечержа, Шнобл. XV. Микроопределение хлора и брома в органических веществах. Вечержа, Булушек** (Ein Schnellverfahren zur C-H-Mikro-Bestimmung in ogranischen Substanzen. XIII. Mitt. über die quantitative organische Analyse. Večeřa M., Šnobl D., Synek L. XVI. Mitt. über die quantitative ogranische Analyse. Večeřa M., Šnobl D. XV. Mitt. über die quantitative organische Analyse. Večeřa M., Bulušek J.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 9—27; 28—40; 41—51 (нем.; рез. англ., франц.)

XIII. Для определения С и Н в-во сжигают в медленном токе O_2 (12 *мл/мин*) в короткой кварцевой трубке, в которой помещен слой Ag-ваты (3 *см*) для улавливания галоидов и окислов S и слой наиболее эффективного из известных катализаторов — Co_3O_4 на асбесте (3 *см*), нагреваемый до 650—700°. Для приготовления катализатора смешивают 15 *г* асбеста и 10 *г* $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$ с 50 *мл* H_2O, прибавляют несколько капель аммиака, упаривают досуха и высушивают в токе воздуха при 500—600°. H_2O поглощают ангидроном, CO_2 — аскаритом, окислы азота — MnO_2. Продолжительность одного анализа 30 мин. Ошибка для С ±0,2—0,3%, для Н < 0,1%.

XIV. Для определения S в-во сжигают при 700—750° в токе O_2 (10—20 *мл/мин*) в кварцевой трубке с двумя поперечными пористыми кварцевыми перегородками. Окислы S поглощают при 450° Ag-ватой (толщина слоя 70 *мм*), помещенной в отдельную трубку. По окончании сожжения образовавшийся Ag_2SO_4 растворяют в ~ 40 *мл* теплой воды и титруют Ag^+ р-ром NH_4SCN в присутствии Fe^{3+}. Метод универсален. Продолжительность анализа 60 мин. Ошибка ±0,3% при содержании S ~ 20%. В-ва, содержащие Pb, Mg и Ag, сжигают при 1200—1300°, содержащие Ba — при

9*

той же т-ре в присутствии V_2O_5. В-ва, содержащие 0,005—8% S, сплавляют с металлич. K и образующийся H_2S определяют колориметрически с помощью N,N-диметил-*n*-фенилендиамина. Обсужден механизм р-ции окислов S с Ag.

XV. При определении Cl и Br в-во сжигают так же, как при определении S, в токе O_2 (30 *мл/мин*), образующиеся Cl^- или Br^- поглощают 5%-ным р-ром H_2O_2. Для определения Cl^- к полученному р-ру прибавляют 10 *мл* свеженейтрализованного насыщ. р-ра $HgO \cdot Hg(CN)_2$ и через 1 мин. титруют 0,01 н. р-ром H_2SO_4; Br^- титруют 0,01 н. р-ром $AgNO_3$ в присутствии бриллиантового желтого. При анализе в-в, содержащих 0,05—2% Cl или Br, к р-ру, полученному после сожжения, прибавляют р-р 2 *мл* 0,3%-ного $Hg(SCN)_2$ в метаноле и 4 *мл* 6%-ного р-ра железоаммонийных квасцов в 6 н. HNO_3 и фотометрируют. Приведены схемы приборов для всех описанных анализов. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 46438.

Н. Безингер

57233. Микроопределение кислорода. VI. Результаты длительного испытания метода. Коно, Сато, Судзуки (Kono Tetsuro, Sato Keiko, Suzuki Mizue), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **31**, № 8, 587—592 (японск.)

При микроопределении кислорода авторами сделаны следующие улучшения. Применен таблетированный уголь, полученный из бензола. Влияние старения серебряной сетки, ухудшающего результаты определения, устранено покрытием сетки платиновой проволокой. Полная очистка азота от кислорода обеспечена пропусканием через него электролитически полученного водорода. Описаны аппаратура и методика анализа. Точность определения по этому методу 0,25%. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 12137.

Ким Су Ен

57234. Экспериментальное сопоставление методов микроаналитического определения йода в органических соединениях. Коновалов (Critique expérimentale des différentes méthodes de microdosage de l'iode organique. Konovalov Alexis), Ind. chim. belge, 1958, **23**, № 1, 19—34 (франц.; рез. англ., нем., флам.)

Проведены микроаналитич. определения J в 15 ациклич. и циклич. соединениях с содержанием J от ~29 до 96,7% по методам Гроте — Крекелера, Вурцшмитта, Шёнигера, Зандберга — Райера, Лейперта и Элека — Гарта. Детально описаны приготовление реактивов, техника сожжения, методы титрования и т. д. На основании сопоставления полученных результатов автор считает лучшими методы Гроте — Крекелера (при условии сожжения в кислороде с Pt-катализатором в спец. сосуде и объемного определения йода, основанного на окислении его бромом до JO_3^- и йодометрич. титрования последнего) и Шёнигера (при условии окисления J^- бромом не в ацетатном буферном р-ре, а в сильнокислой среде).

С. Розенфельд

57235. Спектрофотометрическое определение неорганического фторида и фтора в органических соединениях. Керри, Меллон (Spectrophotometric determination of inorganic fluoride and of fluorine in organic compounds. Curry Robert P., Mellon M. G.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 11, 1632—1637 (англ.)

Для определения F^- и F в органич. в-вах рекомендуется пользоваться методом, основанным на гидролизе получаемого SiF_4 в боратно-борнокислотном р-ре (pH 8,5), получении кремнемолибденовой к-ты и оценке кол-ва последней в форме синей гетерополикислоты, путем дифференциальной спектрофотометрии. При определении F^- пользовались ранее описанным прибором для отгонки SiF_4 (РЖХим, 1957, 31031). Навеску (5—40 *мг*) вводили в дистилляционную колбу, в приемник помещали ~20 *мл* буферного р-ра (10 *г* H_3BO_3 и 1 *г* NaOH растворяли в 500 *мл* воды, фильтровали и устанавливали требуемое значение pH при помощи 10 н. NaOH). SiF_4 отгоняли в токе N_2 (~150 пузырьков/мин.), отгонку вели 30 мин. после начала отгонки SO_3. Дистиллят разбавляли до определенного объема, отбирали аликвотную порцию < 75 *мл* (1,5—40 *мг* F^-), добавляли 5 *мл* р-ра молибдата (Faber H. A. «Standard methods for the examination of water, sewage and industrial wastes», Amer. Publ. Health Assoc. N. Y., 1955), 10 *мл* 6 н. HCl, через 5 мин. вводили 1,5 *мл* 10%-ного р-ра $H_2C_2O_4$, через 3 мин. р-р восстановителя, состоящего из $NaHSO_3$, Na_2SO_3, 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты и 1-амино-2-нафтол-4-сульфита, и разбавляли до 100 *мл*. Фотометрировали через 15 мин. при 700 *ммк* в 1-*см* кювете. В качестве р-ра сравнения употребляли стандартные р-ры силиката, проведенные через все стадии получения синей гетерополикислоты; при 5—40 *мг* F^- относительная погрешность составляет 2%. Мешает B. Сожжение органич. в-в вели в кварцевой трубке при 1100—1200° в токе влажного O_2 в присутствии кварцевых осколков и Pt-катализатора в описанном ранее приборе (Clark H. S., Analyt. Chem., 1951, **23**, 659). Употребляли пробы 15—50 *мг*, поглощая пары SiF_4 в приемнике с боратным буферным р-ром в смеси с 10 *мл* 1,2-дихлорбензола. Сожжение вели 15—20 мин., промывали систему влажным O_2 еще 10 мин., затем органич. слой отделяли, промывали буферным р-ром и определяли содержание синей гетерополикислоты, как описано выше. Среднеквадратичная погрешность при 35 определениях 15—65% F составляла 0,3%. Наличие в пробе C, H, O, Br, Cl, S и N не мешает.

Т. Леви

57236. Комплексометрическое определение ртути в ртутных соединениях. III. Определение ртути в органических соединениях. Пршибил, Кёрёш, Барца (Higany-vegyületek higany-tartalmának komplexometriás meghatározása. III. Szerves vegyületek higany-tartalmának meghatározása. Přibil Rudolf, Kőrös Endre, Barcza Lajos), Acta pharmac. hung., 1957, **27**, № 6, 243—245 (венг.; рез. нем.)

Комплексометрич. метод определения Hg применен к анализу органич. соединений. 0,20 *г* в-ва разрушают нагреванием с 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 2 × 2 *мл* H_2O_2; при этом Hg полностью окисляется до Hg^{2+}. Р-р разбавляют, устанавливают pH 4,5—6, прибавляют 1—2 *мл* 20%-ного р-ра гексаметилентетрамина и титруют 0,005 *M* р-ром комплексона III в присутствии ксиленолового оранжевого. Hg-соединения, содержащие N, во избежание образования труднорастворимого амидосульфата Hg(2+) разрушают с помощью HNO_3 и H_2O_2. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 39356.

И. Криштофори

57237. Количественное определение ртути в органических препаратах. Сообщение 3. Дружинин И. Г., Кислицин П. С., Тр. Ин-та химии. АН КиргССР, 1957, вып. 8, 21—29

Исследован процесс электролитич. выделения Hg из разб. р-ров и предложен пригодный для судебно-хим. и санитарно-гигиенич. исследований метод определения очень малых кол-в Hg, основанный на выделении Hg внутренним электролизом, растворении осадка Hg и роданометрич. титровании полученного относительно конц. р-ра. 5 *мл* жидкости, полученной при разрушении животной ткани нагреванием со смесью HNO_3 и H_2SO_4, разбавляют H_2O до 100 *мл*, прибавляют 10 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa и 2 капли формалина. Р-р переносят в электролизер, погружают электроды (анод — цинк, катод — графит или медь) и ведут электролиз при 80° в течение 45—60 мин. при перемешивании CO_2 или H_2. Выделившуюся на катоде Hg растворяют в 5 *мл* нагретой HNO_3 (1:1),

р-р разбавляют H_2O до 10 *мл*, прибавляют по каплям 5%-ный р-р $KMnO_4$ до розового окрашивания и разрушают избыток $KMnO_4$, прибавляя $FeSO_4$ или H_2O_2. К р-ру прибавляют насыщ. р-р железо-аммонийных квасцов (2 *мл* на 100 *мл* титруемого р-ра) и титруют 0,1 н. или 0,01 н. р-ром NH_4SCN. Метод позволяет определять 0,92—5,68 *мг* Hg в 100 *мл* р-ра с ошибкой 0,88—4,34%. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 15883.

В. Лукьяница

57238. **Об йодометрическом определении перекисного числа. Пако, Мерсье** (Sur la détermination iodométrique de l'indice de peroxydes. Paquot C., Mercier J., m-lle), Inds parfum. et cosmét., 1957, 12, № 10, 330—333 (франц.)

Для выяснения возможности взаимодействия между выделяющимся J_2 и ненасыщ. соединениями при йодометрич. определении перекисного числа (ПЧ) растительных масел систематически исследована фиксация J_2 этиловыми эфирами оливкового и льняного масел (М) в присутствии и в отсутствие перекиси (П) и KJ и в условиях определения ПЧ. В отсутствие KJ и П J_2 взаимодействует с ненасыщ. связями в молекуле М; кол-во связанного J увеличивается с увеличением исходного кол-ва J_2, со временем и со степенью ненасыщенности М. В присутствии KJ J_2 не взаимодействует с М; небольшое кол-во П, содержащихся в М, вызывает выделение J_2 из KJ, но вследствие мол. ассоциации J_2 и KJ этот J_2 не взаимодействует с М в отсутствие П. При относительно большом содержании П сильно катализируют фиксацию J_2 по месту двойных связей М. В обычных условиях определения ПЧ зависит от величины навески, J_2 фиксируется по месту двойных связей и кол-во связанного J_2 примерно пропорционально ПЧ, вследствие чего ПЧ всегда определяется с отрицательной погрешностью до 8% (относительных).

Т. Леви

57239. **Определение насыщенных соединений с 5—7 атомами углерода методом хроматографии в газовой фазе. Эггертсен, Гроннингс** (Determination of five- to seven-carbon saturates by gas chromatography. Eggertsen F. T., Groennings Sigurd), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 1, 20—25 (англ.)

Для анализа смесей насыщ. углеводородов, содержащих в основном углеводороды $C_5 - C_7$, предложен метод хроматографич. анализа в газовой фазе с применением трех колонок (К). Опыты проводили в ранее описанной аппаратуре (РЖХим, 1957, 19683), в качестве газа носителя употребляли He, выходящие углеводороды окисляли над нагретой до 650° CuO до CO_2, который охлаждали, сушили в колонке с $CaSO_4$ и определяли методом измерения теплопроводности. Адсорбент в первой К — огнеупорный кирпич С-22 (14—48 меш) с нанесенным на него скваланом (3%); избыточное давление на входе 400 *мм* рт. ст., скорость подачи He 65 *мл/мин*, т-ра 25°. Адсорбент во второй К — огнеупорный кирпич С-22 (30—60 меш) с нанесенным на него 2,2′-оксидипропионитрилом (40%); избыточное давление на входе 600 *мм* рт. ст., скорость подачи He 30 *мл/мин*, т-ра 25°. Адсорбент в третьей К — пеллетекс (печная сажа) (14—48 меш) с нанесенным на него скваланом (1,5%); избыточное давление на входе 400 *мм* рт. ст., скорость подачи He 32 *мл/мин*, т-ра 75°. Длина К 15 *м*, диам. ~6 *мм*. В первой К происходит разделение пробы на большое число компонентов (смесь из 26 компонентов, включающая насыщ. углеводороды $C_5 - C_7$ и изооктан, разделяется на 19 компонентов); не разделившиеся компоненты разделялись в двух остальных К (за исключением 3-этилпентана). Оптимальная навеска 10—15 *мг*. Точность метода 0,1%. Поправку на помехи за счет углеводородов C_8 вычисляют, пользуясь масс-спектрометрич. методом. Продолжительность анализа 12—16 час. Результаты хорошо согласуются с результатами, полученными масс-спектрометрич., ИК-спектрометрич., рефрактометрич. методами и путем каталитич. дегидрирования.

Т. Леви

57240. **Определение фитола и фитадиена и получение чистых веществ. Кноблох, Янчик, Яната, Краус, Немцова, Бацик** (Stanovení fytolu a fytadienu a příprava čistých látek. Knobloch Eduard, Jančík Fedir, Janata Václav, Kraus Eduard, Němcová Dagmar, Bacík Zdeněk), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1379—1381 (чешск.)

Для колич. определения фитола (I) по ИК-спектрам измеряют поглощение при 3360 $см^{-1}$ (в CCl_4) и 990 $см^{-1}$ (в хлф.), для определения фитадиена (II) — при 890 $см^{-1}$ (в циклогексаноне или CS_2). Для получения стандартного препарата неочищ. I (из порошка крапивы) подвергают мол. перегонке при давл. ~10^{-3} *мм* рт. ст.; I перегоняется при 64—77°. При хроматографировании на колонке с нейтр. Al_2O_3 фракции, перегоняющейся при 75—77°, получен чистый I. Термич. разложением фитилового эфира щавелевой к-ты при 130—140° и давл. 10 *мм* рт. ст. синтезируют II и после перегонки очищают на колонке с нейтр. Al_2O_3 (элюирование петр. эфиром). Для определения I разработан видоизмененный метод колич. ацетилирования в среде пиридина; ~0,3 *г* I обрабатывают 1,5 *г* 12%-ного р-ра уксусного ангидрида в сухом пиридине на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Охлажд. р-р разбавляют 10 *мл* воды и титруют 0,5 н. р-ром NaOH до устойчивого розового окрашивания по фенолфталеину. Результаты обоих определений совпадают в пределах погрешности спектрографич. метода (±3%).

B. Meloun

57241. **Хроматография неионных поверхностноактивных веществ на бумаге. I. Значение R_f и HLB для неионных поверхностноактивных веществ полиоксиэтиленового ряда. Накагава, Наката** (Nakagawa Toshio, Nakata Isami), Kōgē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1154—1156 (японск.)

Определены R_f при хроматографии на бумаге нескольких десятков фирменных неионных детергентов. Значения R_f сопоставлены с значениями предложенной авторами для характеристики поверхностной активности детергентов величины HLB, деленной на 5-процентное содержание гидрофильных частей в молекуле детергента.

Н. Фукс

57242. **Исследования производных капролактама. I. Цветные реакции капролактама. Черепко, Сикорская-Томицкая** (Badania nad pochodnymi kaprolaktamu. I. Barwne reakcje kaprolaktamu. Czerepko Kazimierz, Sikorska-Tomicka Halina), Chem. anal., 1957, 2, № 1, 44—51 (польск.; рез. русск., англ.)

Капролактам (I) образует характерные кристаллич. осадки (приведены описание и фотографии кристаллов) с висмутийодидом калия (II), меркурийодидом калия (III) и р-ром йода в р-ре KJ (IV). II в среде разб. H_2SO_4 или HNO_3 дает темно-красный кристаллич. осадок; чувствительность р-ции 14 *мг* I на 5 *мл* р-ра. III осаждает из р-ра I, подкисленного H_2SO_4 или HCl, светло-желтое масло, превращающееся через несколько часов в кристаллич. лимонно-желтый осадок; чувствительность р-ции 56 *мг* I на 5 *мл* р-ра. IV осаждает из нейтр. р-ра I буро-красное масло, превращающееся при встряхивании в кристаллич. осадок того же цвета; чувствительность меньше, чем при р-ции с II.

J. Młodecka

57243. **Изучение процесса каталитического окисления пропилена. Сообщение 2. Анализ смесей карбо-**

нильных соединений спектрофотометрическим методом. Попова Н. И., Вермель Е. Е., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 9, 74—85

Предложен метод спектрофотометрич. анализа смеси карбонильных соединений: формальдегида (I), ацетальдегида (II), пропионового альдегида (III), ацетона (IV) и акролеина (V), получающейся в результате контактного окисления пропилена. Все в-ва, кроме I, поглощают свет в УФ-части спектра в области 220—400 *мμ*. Максимумы поглощений II и III при 278, IV 265, V 316 *мμ*. Р-ры II и III подчиняются закону Бера при конц-иях 0,1—1,0; **IV** 0,1—0,6; **V** 0,1—0,35 *г/л*. Для анализа измеряют поглощение при 265, 278 и 316 *мμ* и на основании аддитивности величин оптич. плотности в монохроматич. свете вычисляют конц-ию компонент (II и III определяют суммарно, в расчете на III). Смесь I и II отгоняют, определяют поглощение II при 278 *мμ* и поглощение соединения I с фуксиносернистым реактивом при 564 *мμ*. Последний р-р подчиняется закону Бера при конц-иях 0,004—0,01 *г/л*. Этим способом можно определять I и в общей смеси. Относительная погрешность определения (в %): I 3; II 2; III и IV 10; V 3,5. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 57335. Ю. Лянде

57244. Данные по дифракции рентгеновских лучей порошками некоторых нормальных алкилдитиоловых эфиров себациновой кислоты. Луц, Уитнауэр, Сасин, Сасин (X-ray diffraction powder data of some normal algyl dithiol esters of sebacic acid. Lutz D. A., Witnauer L. P., Sasin Richard, Sasin George S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1780—1782 (англ.)

Приведены данные по дифракции монохроматич. рентгеновских лучей (λ 1,5405 А) порошками девяти алкилдитиоловых эфиров себациновой к-ты (I), полученных описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 77019) из метил-, *н*-амил-, *н*-гексил, *н*-гептил-, *н*-октил-, *н*-нонил-, *н*-децил-, *н*-ундецил- и *н*-додецилмеркаптанов. Для исследованных I наблюдается линейная зависимость длины цепи (ДЦ) от числа атомов С в радикале I, причем линия для соединений с четным числом атомов С (ЧЧ) параллельна линии для соединений с нечетным числом. С возвращением числа С-атомов на 1 ДЦ увеличивается на 1,12А (для проекции С—С-связи принята величина 1,27А), что указывает на кристаллизацию I в виде наклонно расположенных мономолекулярных слоев, аналогично диэтиловым эфирам дикарбоновых к-т с ЧЧ (Francis F., Proc. Roy Soc. 1937. A158, 691) и алкилтиоловым эфиром монокарбоновых к-т (РЖХим, 1957, 56878) ДЦ у I с ЧЧ несколько больше, чем у соединений с нечетным числом. По данным рентгеноструктурного анализа можно идентифицировать I и устанавливать присутствие нескольких меркаптанов в смеси. В последнем случае возможно наложение линий. В. Лукьяница

57245. Открытие небольших количеств аминов. Млодецкая, Хойнацкая (Oznaczanie małych Zawartości amin. Młodecka Jadwiga, Hojnacka Alicja), Chem. anal., 1957, 2, 193—194 (польск.)

Предложен простой прибор для открытия небольших кол-в аминов по методу Файгля (нагревание соли амина с CaO, сопровождающееся выделением NH_3, и открытие последнего с помощью бумаги, пропитанной р-рами $Mn(NO_3)_2$ и $AgNO_3$, и последующей обработки ее р-ром бензидина). Прибор состоит из длинной тонкой пробирки с головкой, обеспечивающей плотное прилегание бумаги с реактивом к отверстию пробирки. При применении этого прибора метиламин открывается в метаноле при конц-ии 0,5—1 *γ/мл*. I. Vaedtke

57246. Изучение методов определения солей эфедрина. Божон (Contribución al estudio de los métodos de valoración de las sales de efedrina. Beaujon Felix M.), Rev. sanidad y asist. social, 1956, 21, № 3—4, 239—248 (исп.)

Изучены различные методы определения эфедрина (Э) в форме его солей, в частности сульфата и хлоргидрата. Метод XIII Фармакопеи США (осаждение щелочью основания из р-ра соли, экстрагирование основания и ацидиметрич. титрование его) неприменим для анализа фармацевтич. продуктов, в которых присутствуют другие алкалоиды или органич. соединения, осаждаемые щелочами. Метод Кьельдаля и его модификации Гуннинга, Арнольда и Белла неприменимы для анализа препаратов, в которых присутствуют другие азотсодержащие соединения, превращающиеся в NH_4-соли. Метод Шёна (перегонка с водяным паром из щел. р-ра и титрование дистиллята к-той в присутствии метилового красного) более чувствителен, и определение проводится быстрее, но точность результатов зависит от объема перегоняемого р-ра и условий титрования. Наиболее точные результаты дает метод Хилли (J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed, 1944, **33**, 96, 28; 1948, **37**, 227) — кипячение соли Э с HCl-к-той, последующая перегонка из щел. р-ра в приемник, содержащий известное кол-во к-ты, и титрование избытка к-ты р-ром NaOH; оба последних метода применимы для анализа препаратов, содержащих, кроме Э, алкалоиды и азотсодержащие нелетучие в-ва. Т. Леви

57247. Анализ системы циклогексанон — циклогексанол с помощью диэлектрической постоянной. Шнобл, Легар (Analysa saustavy cyklohexanon — cyklohexanol pomocí dielektrické konstanty. Snòbl Dobroslav, Lehar Ladislav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 402—404 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Разработан простой метод анализа технич. бинарной смеси циклогексанон — циклогексанол (I) в пределах конц-ий 0—100%, основанный на значительном различии диэлектрич. постоянных компонентов. Измеряют увеличение емкости конденсатора, наполненного сухим бензолом (II), при растворении навески I в II. Использован конденсатор емк. 72 *пф* (с воздухом). Калибровочная кривая при конц-ии 6,25% I в II очень близка к прямой во всем диапазоне составов I. Результаты анализа искажаются в присутствии H_2O; если содержание H_2O в **I** $\leqslant$ 0,1%, точность определения состава I ±0,2%. Т. Зварова

57248. Новые направления в газовом анализе. IV. Микрохимическое определение фенола тензиметрическим методом. Шулек, Пунгор, Тромплер (Neue Wege in der Gasanalyse. IV. Tensionsmessung von Phenol auf mikrochemischem Wege. Schulek E., Pungor E., Trompler J.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 52—59 (нем.; рез. англ., франц.)

Ранее описанные метод и прибор (РЖХим, 1957, 30958; 1958, 826) использованы для определения чистого C_6H_5OH и для анализа смесей $C_6H_5OH = H_2O$ в интервале т-р 50—70°. Пары C_6H_5OH поглощали 0,1 н. р-ром NaOH в трубке, заполненной стеклянными бусами и снабженной перегородкой из пористого стекла. Содержание C_6H_5OH определяли бромированием по методу Коппешаара. Для промывания капилляра, вводимого в р-р щелочи, пользовались капилляром меньшего диаметра с припаянной к нему небольшой воронкой, снабженной стеклянным краном (приведена схема). Перед отбором пробы верхнюю часть внутреннего капилляра и воронку заполняли водой. Всю систему стеклянных трубок обогревали с помощью электронагревателей, что устраняло возможность выделения C_6H_5OH на стенках стеклянных трубок и повышало скорость выделения паров сконцентрировавшегося C_6H_5OH. Для промывания системы стеклянных трубок употребляли ~ 1 *л* чистого воздуха, промытого

водой. Объем проб C_6H_5OH приводили к комнатной т-ре (при 50—70° поправка $\sim$1,5%). При опытах с C_6H_5OH точность метода 1—2%; расхождение с результатами Кальбаума, измерявшего упругость паров C_6H_5OH, 10—16%; следовательно, конц-ия C_6H_5OH в смесях его паров с воздухом выше, чем это может быть измерено манометрич. способом. Сделан вывод, что в паровой фазе часть C_6H_5OH присутствует в ассоциированной форме. При опытах со смесями C_6H_5OH-H_2O воспроизводимость результатов около ±4%, что указывает на отклонение значений упругости паров C_6H_5OH в смесях от рассчитанных по закону Рауля. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 826. Т. Леви

57249. **Нефелометрическое определение некоторых ароматических аминов. Беляков А. А.,** Научн. работы хим. лабор. Горьковск. н.-и. ин-т гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 61—63

Растворимые *п*-аминоарилмеркурацетаты, образующиеся при продолжительном нагревании микрограммовых кол-в ароматич. аминов (I) с избытком уксуснокислого р-ра ацетата ртути (II), дают с Cl^-, и особенно с CNS^-, устойчивые мутные р-ры, а при значительных конц-иях I — аморфные осадки. Разработан способ нефелометрич. определения некоторых I с чувствительностью р-ций для разных I 4—180 γ I в 5 *мл* р-ра. Чувствительность уменьшается в ряду: анилин > > метиланилин > этиланилин > диметиланилин > диэтиланилин. К 5 *мл* пробы, растворенной в 0,1%-ной CH_3COOH, прибавляют 0,2 *мл* профильтрованного р-ра II (20 *мг/мл* в 0,5%-ной CH_3COOH), приготавливают стандартную шкалу с содержанием 5—100 γ метил- или этиланилина или 50—500 γ диметил- или диэтиланилина в 5 *мл* р-ра, все пробирки нагревают 10 мин. на водяной бане при 85—100°, охлаждают и прибавляют по 0,1 *мл* 10%-ного р-ра NaCl или NH_4SCN; в присутствии I появляется молочно-белая муть. 0,5-кратное кол-во третичного I не мешает определению первичных I, в особенности при добавлении к полученному мутному р-ру 0,5 *мл* 50%-ной CH_3COOH. Б. Шемякин

57250. **Применение скелетного никелевого катализатора к анализу ряда органических соединений.** Сообщение II. **Горячева Н. С.,** Мед. пром.-ст. СССР, 1957, № 5, 32—35

Восстановление водородом скелетного никелевого катализатора (СК) (сообщение I, РЖХим, 1958, 7695) применено для колич. определения органич. трудноомыляемых нитрилов и циклич. гидразидогидразонов, являющихся противотуберкулезными препаратами (фтивазид, фтизоксан, салюзид растворимый, салюзид нерастворимый). Навеску в-ва 0,1—0,2 *г* кипятят 1,5—2 час. с 20 *мл* 0,5 н. спирт. р-ра KOH, 15 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH и 5 *г* СК, отгоняют с паром NH_3 в титрованный р-р к-ты, избыток которой определяют титрованием. Ошибка определения < 1%. Метод пригоден для установления строения в-ва. М. Бузланова

57251. **Титрование в неводной среде. III. Определение нитрата гуанидина в техническом продукте. Минчевский, Млодецкая** (Miareczkowanie w środowisku niewodnym. III. Oznaczanie azotanu guanidyny w produkcie technicznym. Minczewski Jerzy, Młodecka Jadwiga), Chem. anal., 1957, 2, № 2, 176—182 (польск.; рез русск., англ.)

Разработан метод определения нитрата гуанидина (I) в технич. продукте, содержащем NH_4NO_3 (II) и другие загрязнения. Сумму I и II определяют потенциометрич. титрованием пробы, растворенной в лед. CH_3COOH, хлорной к-той со стеклянным и AgCl-электродами. Для определения II другую пробу растворяют в CH_3OH и титруют р-ром CH_3ONa с Sb- или Mo- и AgCl-электродами. Содержание I вычисляют по разности. Дициандиамид и другие примеси не мешают. Продолжительность определения $\sim$ 1,5 час. Относительная погрешность 1%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 4080. J. Vaedtke

57252. **Титрование 1,4-дизамещенных пиперазина в неводной среде. Чаччо, Миссан, Мак-Маллен, Гренфелл** (Nonaqueous titration of 1,4-disubstituted piperazines. Ciaccio L. L., Missan S. R., McMullen W. H., Grenfell T. C.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1670—1673 (англ.)

Изучено титрование в неводн. среде 1,4-дизамещенных пиперазина (ДЗП), применяемых в качестве фармацевтич. препаратов, и показано, что этот способ дает возможность дифференцировать основность двух атомов N. В качестве титранта применяют 0,1 н. р-р $HClO_4$ в лед. CH_3COOH. При потенциометрич. титровании в среде лед. CH_3COOH (с добавкой $(CH_3CO)_2O$ при титровании третичных аминов) наблюдается одна конечная точка; при титровании в среде ацетонитрила и нитрометана — две конечные точки. Изучены кривые титрования различных ДЗП; установлено, что заместители понижают основность атома N в порядке: карбэтокси > фенил > *п*-хлорбензгидрил > бензил > > β-(β′-оксиэтокси)этил > H. Метод применен для анализа смесей ДЗП (смесь бензокаина и меклицина), отличающихся по основности. Т. Леви

57253. **Определение 1-метил-2-меркаптоимидазола (метотирина). Блажек, Крачмар, Стейскал** (Stanovení 1-methyl-2-merkaptotoimidazolu (Metothyrin). Blažek J., Kráčmar J., Stejskal Z.), Českosl. farmac., 1957, 6, № 8, 441—442 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описано йодометрич. определение 1-метил-2-меркаптоимидазола (I) $CH_3N - CH = CH - N = C - SH$, применяемого в качестве антитиреоидного средства. При титровании в присутствии $NaHCO_3$ (II) расходуется 4 *г-экв* J, причем образуется $CH_3N - CH = CH - N = C - OH$. $\sim$10 *мг* пробы растворяют в 20 *мл* воды, прибавляют 1 *г* II и титруют 0,1 н. J в присутствии крахмала. При потенциометрич. индикации растворяют $\sim$10 *мг* пробы в 15 *мл* воды и титруют в присутствии 1 *г* II или, еще лучше, 10 *мл* 5 н. NaOH. В последнем случае погрешность анализа составляет $\sim$0,5% I. Предложенный метод можно применять непосредственно для определения I в таблетках. Н. Туркевич

57254. **Определение тетраэтилсвинца в бензинах. Расс, Ридер** (Determination of tetraethyllead in gasoline. Russ John J., Reeder Wendell), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1331—1332 (англ.)

Определение тетраэтилсвинца (I) в бензине основано на кислотном гидролизе I и комплексометрич. титровании Pb^{2+}. В колбе, соединенной с холодильником, нагревают 30 мин. 100 *мл* бензина, содержащего I, с 50 *мл* конц. HCl, прибавляют 100 *мл* H_2O, упаривают жидкость до объема 5—10 *мл*, охлаждают и прибавляют 15 *мл* конц. HNO_3. По окончании энергичной р-ции упаривают до 5—10 *мл*, охлаждают, прибавляют 15 *мл* конц. H_2SO_4 и нагревают до исчезновения паров H_2SO_4. Если в остатке содержится углерод, то прибавляют 5 *мл* конц. HNO_3 и повторяют нагревание. К охлажд. жидкости прибавляют 100 *мл* H_2O и 50 *мл* спирта, кипятят 10 мин., охлаждают и декантируют через фильтр из стеклянной ткани. К осадку $PbSO_4$ в колбе прибавляют 30 *мл* спирта, встряхивают и снова декантируют через фильтр. Осадок с фильтра переносят в колбу, прибавляют 0,5 *г* NH_4-тартрата, 100 *мл* H_2O, 10 *мл* буферного р-ра (600 *мл* конц. водн. NH_3 и 20 *г* NH_4Cl в 1000 *мл*), после растворения $PbSO_4$ разбавляют H_2O до 300 *мл*, при-

бавляют по 100 *мг* KCN и хлоргидрата гидроксиламина, 5 *мл* 0,02 н. р-ра $MgCl_2$, 100 *мг* индикатора (1 *г* эриохромового черного Т тщательно растирают с 50 *г* безводн. Na_2SO_4) и титруют 0,02 н. р-ром комплексона III до устойчивого синего окрашивания. Точность определения $\pm 8{,}8 \cdot 10^{-5}$ об.% при содержании I $3{,}74 \cdot 10^{-2} - 6{,}6 \cdot 10^{-2}$ об. %. В. Лукьяница

57255. **Простой метод идентификации хроматографически выделенной фруктозы с помощью рентгеновских лучей.** Михельсен, Алвсакер (A simple X-ray method for identification of chromatographically separated fructose. Michelsen K., Alvsaker E.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1795—1796 (англ.)

Фруктозу (I) идентифицируют в форме озазона. ~50 γ I, растворенной в 15 *μл* воды, помещают на часовое стекло диам. 4 *см* и прибавляют 4 *μл* реактива (фенилгидразин: $CH_3COOH : H_2O = 3:3:10$ по объему) и 2 капли CH_3COOH. Стекло помещают между двумя стеклами большего диам. и нагревают 3—5 мин. на кипящей водяной бане. Полученную массу наносят на стеклянное волокно и получают рентгенограмму методом порошка, применяя медное излучение и Ni-фильтр. Интенсивность определяют визуально. Аналогичные результаты получают при приготовлении фруктозазона макрометодом. Озазоны I, глюкозы и маннозы идентичны и для их идентификации необходимы дополнительные данные (хроматографич. разделение, цветные р-ции). Открываемый минимум < 18 γ I. Чувствительность метода достаточна для идентификации I, элюированной из хроматограммы на бумаге. М. Пасманик

57256. **Колориметрический метод определения содержания диальдегида в окисленном периодатом крахмале.** Уайз, Мелтреттер (Colorimetric method for determining dialdehyde content of periodate-oxidized starch. Wise C. S., Mehlteretter C. L.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 174—175 (англ.)

Микроколичества диальдегида в окисленном периодатом крахмале (I) определяют спектрофотометрированием спирт. р-ров соответствующего *п*-нитрофенилгидразона (II) при 445 *мμ*. Окраска интенсивна и устойчива > 3 дней. Пробу I, эквивалентную ~0,25 *мг* 100%-ного оксикрахмала (III), нагревают 30 мин. на паровой бане с 20 *мл* воды, прибавляют 1,5 *мл* р-ра 0,25 *г* *п*-нитрофенилгидразина (IV) в 15 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают при встряхивании 1 час., охлаждают, прибавляют 0,4 *г* вспомогательного фильтрующего порошка, отфильтровывают осадок II, промывают его 7%-ным р-ром CH_3COOH (2 × 5 *мл*), водой (2 × 5 *мл*) и растворяют в горячем 95%-ном спирте. Р-р разбавляют до 25 *мл* и спектрофотометрируют, сравнивая с аналогично обработанным р-ром крахмала. При содержании более 1 диальдегидной группы (ДГ) на 100 структурных элементов брали пробу I, эквивалентную ~5 *мг* 100%-ного III, применяли р-р IV удвоенной конц-ии и перед измерением поглощения р-р II дополнительно разбавляли в 20 раз. Ошибки определений 0,02—2% в зависимости от содержания ДГ. Стандартная ошибка 0,0019% при содержании IV 0,1%, 0,03% при 1% IV и 0,089% при 3% IV. Присутствие в-в, образующих нерастворимые II, мешает определению. Б. Колоколов

57257. **Потенциометрическое титрование *бис*-фенольных эстрогенов, относящихся к ряду стильбена.** Бакке-Хансен, Викстрем (Potentiometric titration of bisphenolic estrogens belonging to the stilbene series. Backe-Hansen Kjell, Wiskstrøm Alf), Medd. Norsk farmac selskap., 1957, 19, № 12, 193—198 (англ.)

Три *бис*-фенольных эстрогена: диеноэстрол-3,4-*бис*-(4-оксифенил)-гексадиен-(2,4); диэтилстильбэстрол-*транс*-3,4-*бис*-(4-оксифенил)-гексен-3; гексоэстрол-*мезо*-3,4-*бис*-(4-окси-фенил)- гексан, определяли методами визуального (индикатор — азофиолетовый, насыщ. р-р в C_6H_6) и потенциометрич. (со стеклянным электродом) титрования в различных неводн. р-рителях в токе N_2 0,1 н. р-рами CH_3OK (I) и $(C_4H_9)_4NOH$ (II) в смеси бензол-метанол. Для каждого определения 0,1 *г* в-ва растворяли в 80 (потенциометрич. титрование) или 30 (визуальное титрование) *мл* пиридина или ацетона. Показано, что в этих условиях исследованные эстрогоны реагируют с I как двуосновные к-ты, а с II — как одноосновные к-ты. Потенциометрич. титрование дает хорошие результаты для всех трех в-в, визуальное — только для диеноэстрола. Н. Безингер

57258. **Экстинкциометрическое определение алкалоидов, содержащих формильную группу.** Лангеян (Een extinciometrische bepaling van alkaloiden, die een formayleengnoep bizillei. Langejan M.), Pharmac. weekbl., 1957, 92, № 20, 693—698 (гол.; рез. англ.)

Для определения алкалоидов, в молекулах которых содержится метиленоксидная группа, предложен метод, основанный на их гидролизе в 96%-ной H_2SO_4 (I), сопровождающемся отщеплением CH_2O, и измерении интенсивности фиолетового окрашивания, появляющегося при взаимодействии CH_2O с хромотроповой к-той (II). В р-р в-ва в спирте или в воде, соответствующий содержанию 10—30 γ CH_2O, приливают воду до 1,0 *мл* и смешивают с 1 *мл* р-ра II (1 *г* II в 100 *мл* I), а затем с 8 *мл* I. Смесь нагревают на водяной бане до 75°, охлаждают в течение 10 мин. до 20°, приливают воду до 25 *мл*, фотометрируют при 550 *мμ* и рассчитывают содержание алкалоидов по калибровочной кривой, построенной для CH_2O. Метод дает удовлетворительные результаты для хлоргидратов нарцеина (IV) и наркотина (V), хлорида котарнина (VI) и натрийформальдегидсульфоксилата. Пониженные результаты (< 80%) получены для эйпаверина, в молекуле которого содержатся 2 метиленоксидные группы. Метод проверен на смесях V с хлоргидратами папаверина и кодеина, а также с VI и на смеси IV с хлоргидратом морфина. Н. Туркевич

57259. **Спектрофотометрическое определение хлоргидрата папаверина в ультрафиолетовой области.** Валенсуэла-Эррера (Determinacion espectrofotometrica al ultravioleta del clorhidrato de papaverina. Valenzuela Herrera Marta), Colegio farmac., 1957, 14, № 170— 172, 23—25 (исп.)

Описан спектрофотометрич метод определения хлоргидрата папаверина (I) при помощи измерения оптич. плотности р-ров I при 252 *мμ*. Закон Бера соблюдается в пределах 0,20—1,25 *мг* %, I, причем средняя величина коэф. экстинкции $E^{1\%}_{1\,см} = 1{,}500$. При анализе ампульных 4%-ных р-ров I в изотонич. (8,5-ном) р-ре NaCl найдено в исследуемых пробах 101,7% I. Н. Туркевич

57260. **Замечания по поводу хроматографического метода определения резерпина.** Кьярло, Бальдини (Osservazioni su un metodo di dosaggio cromatografico della reserpina. Chiarlo B., Baldini L.), Farmaco, Ed. prat., 1957, 12, № 8, 379—381 (итал.; рез. англ.)

Описанный ранее хроматографич. метод определения резерпина (I) (РЖХим, 1957, 28367) неприменим при употреблении любой порошкообразной целлюлозы, в частности порошка ватман В. В этом случае, при точном выполнении предложенной процедуры (колонка диам. 2 *см*, высота слоя целлюлозы 8—10 *см*, промывание колонки 5 н. CH_3COOH и бидистил.

водой, введение 10 *мл* 0,005%-ного р-ра **I** в смеси CH_3OH и 3%-ной CH_3COOH (1:9), промывание 10 *мл* × 2 бидистил. воды и элюирование 50 *мл* 5 н. CH_3COOH) кол-во элюированного **I**, определявшееся спектрофотометрич. методом при 267 $m\mu \leqslant 34\%$.

Т. Леви

57261. **Фотометрическое определение фолевой кислоты в присутствии азокрасителей. Гангули, Бхаттачария** (Colorimetric determination of folic acid in presence of azo dyes. Ganguly S. K., Bhattacharya Hrishikesh), Indian J. Pharmacy, 1957, 19, № 7, 170—173 (англ.)

Метод определения фолевой к-ты (I) в присутствии некоторых азокрасителей (АК) (F. D. и C. красный № 2, F. D. и C. желтый № 6, жидкий оранжевый Н 6480) основан на том, что Zn и HCl количественно восстанавливают I и АК до соответствующих аминов, в то время как H_2S в аммиачной среде вызывает колич. восстановление АК, но не **I**. Из аминов, образующихся при восстановлении **I** и АК, при помощи р-ции Бреттона и Маршалла, включающей сочетание с хлоргидратом N-(1-нафтил)-этилендиамина, получают красящие в-ва, поглощающие в области 550 *мμ*. Для определения I в присутствии АК оценивают различие в оптич. плотности р-ров красящих в-в, полученных при восстановлении испытуемых в-в при помощи Zn и HCl и при помощи H_2S в среде NH_4OH.

Т. Леви

57262. **Определение новобиоцина методом дифференциальной спектрофотометрии. Сенси, Галло, Кьеза** (Differential spectrophotometric determination of novobiocin. Sensi Piero, Gallo Gian Gualberto, Chiesa Luigi), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1611—1613 (англ.)

Для определения нового антибиотика новобиоцина (I) и продукта его гидрирования дигидроновобиоцина (II) предложено превращать их в продукты кислотного гидролиза — изоагликон **I** и агликон **II**, УФ-спектры р-ров которых в 0,1 н. р-ре NaOH в достаточной мере различаются между собой. Для определения суммы **I + II**, ∼ 0,05 *г* в-ва растворяют в 50 *мл* C_2H_5OH, 1 *мл* р-ра разбавляют до 100 *мл* 0,1 н. р-ром NaOH и измеряют оптич. плотность при 307 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения 0,1 н. р-р NaOH. Суммарное содержание **I** и **II**: $I + II\,(\%) = A_{307} \cdot 100 \cdot 100/600 \cdot 2\,p$, где A_{307} — оптич. плотность при 307 *мμ*, 600 — уд. поглощение **I + II** при 307 *мμ*, *p* — навеска, *г*. Для определения **I** и **II** по отдельности к 25 *мл* спирт. р-ра в-ва прибавляют 10 *мл* 6 н. HCl, р-р кипятят 2 часа с обратным холодильником на водяной бане и охлажд. р-р разбавляют C_2H_5OH до 100 *мл*. 1 *мл* р-ра разбавляют до 25 *мл* 0,1 н. р-ром NaOH и фотометрируют при 250 и 330 *мμ*. Соотношение между уд. поглощениями при 250 и 300 *мμ* для I составляет 1,191, а для II 0,611. По результатам измерений можно установить, является ли исследуемый продукт **I**, **II** или их смесью. Конц-ию **I** и **II** в смеси вычисляют путем решения системы ур-ний: $A_{250} = C_1 \cdot 524 + C_2 \cdot 336$ и $A_{330} = C_1 \cdot 440 + C_2 \cdot 550$, где C_1 и C_2 — конц-ии (*г*/100 *мл*) **I** и **II** в конечном р-ре, а 524, 440, 336 и 550 — уд. поглощения. Отсюда $I\,(\%) = (0{,}0039185 \cdot A_{250} - 0{,}0023938 \cdot A_{330}) \cdot 100 \cdot 100/2\,p$, $II\,(\%) = (0{,}0037332 \cdot A_{330} - 0{,}0031348 \cdot A_{250}) \cdot 100 \cdot 100/2\,p$. Закон Бера соблюдается при конц-ии **I** и **II** 2—12 *γ/мл*. Точность метода удовлетворительная.

Т. Леви

См. также: Определение: мочевой к-ты 22189Бх; аминокислот в кормах 21565Бх; производных индола 21566Бх; витамина A 21576Бх, 21583Бх; витамина B_1 21577Бх; витамина E 21581Бх, 21582Бх; морфина в моче человека 21610Бх; витаминов A, E, B_1, B_2, B_6, PP и C при совместном присутствии 21757Бх; морфина в ожуме 58436; алкалоидов спорыньи 58437; дифенила и тиомочевины в апельсинах 58528. Анализ нефти 58677, 58678. Хроматогр. разделение алифатических дикарбоновых к-т 58885. Унификация аналитич. методов в сахарной пром-сти 58943. Определение: сахаров 58948; дикарбоновых к-т многоатомных спиртов бензойной к-ты 59402; альдегидной группы окисленной целлюлозы 59548; полиэтиловых эфиров 59762

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

57263. **Спектрограф для шумановской области спектра. Миладзо** (Ein spektrograph für das Schumann-Gebiet. Milazzo Giulio), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 474—478 (нем.)

Спектрограф снабжен вогнутой решеткой (1 *м*) с 1200 штрихами на 1 *мм*. Линейная дисперсия 8 А/*мм*. Кассетная часть спектрографа отделена от кожуха вакуумным уплотнением, что позволяет производить смену и откачку пластинок без нарушения вакуума в кожухе. Юстировка оптич. деталей производится с помощью вакуумных вводов. Спектрограммы полос испускания CO в области 1700 А, полученные на описываемом приборе, дают хорошее разрешение ротационных линий. Спектрограф может применяться в других областях спектра и после некоторых конструктивных изменений может быть приспособлен для фотоэлектрич. измерений.

В. Лыгин

57264. **Изучение поляризаторов для ультрафиолетовой области спектра, Бурьо, Ленобль** (Étude des polariseurs pour l'ultraviolet. Bouriau Yolande, Lenoble Jacqueline), Rev. optique, 1957, 36, № 11, 531—543 (франц., рез. англ.)

Приведен краткий обзор различных методов получения поляризованного света в УФ-области спектра. Подробно рассмотрены свойства поляризационных пленок, исландского шпата, нитрата натрия, а также различных склеивающих в-в, прозрачных в УФ-области. Описан способ измерения показателя преломления склеивающего в-ва, дан расчет поляризаторов типа Николя и Глазебрука и приведены результаты испытания поляризаторов в области спектра 2500—4000 А.

Г. Коссов

57265. ***Лампа накаливания со слюдяным окном для инфракрасной области спектра.* Малеев Е. Н.,** Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 121—122

Баллон лампы изготовлен из стекла С-23 с вводами из Pt, нить накала из W-спирали. Окно лампы диам. 20 *мм* изготовлено из слюды мусковит, приваренной к баллону флюсом № 6. Окно пропускает ИК-радиацию до 8 μ. Лампа может применяться в ИК-газоанализаторах и спектральных установках.

В. Лыгин

57266. Дуговая лампа для эмиссионного спектрального анализа порошков. Семенов Н. Н., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 56—62 (рез. англ.)

Описана конструкция угольной дуги постоянного тока, горящей в защитной атмосфере инертных газов. Проба приготовляется в виде штабика или вводится в канал угольной трубки, служащей нижним электродом, скорость подачи 0,01—0,10 *мм/сек*. Верхним электродом служит угольный стержень диам. 1 *мм*, длиной 15 *см*, равномерно опускающийся вниз по мере сгорания. Излучение из камеры горения выходит через окно, закрываемое пластинкой из кристаллич. кварца. В системе предусмотрена принудительная циркуляция инертного газа через фильтр, значительно уменьшающая расход газа (расход азота составляет 100 *мл/сек*). При применении дуги для анализа Na, Li, Ca, Sn, Mn в стекле ошибка определения $\leqslant 2\%$.

В. Лыгин

57267. Конструкция ртутной дуги для возбуждения спектров комбинационного рассеяния. Плива, Шнейдер, Штокр, Ульберт (Construction of mercury arcs for Raman spectroscopy. Pliva J., Schneider B., Štokr J., Ulbert K.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 499—502. Discuss., 502 (англ.)

Описаны конструкции Hg-ламп низкого давления двух типов. В 1-й анодом служит W-цилиндр, диаметр которого равен диаметру разрядной трубки, а катодом — Hg. Для увеличения времени жизни все части лампы тщательно обезгажены в вакууме при 400°. Во 2-й — разряд происходит между Hg-электродами в полой цилиндрич. трубке. Кювета с в-вом вставляется внутрь разрядной трубки, внешние стенки которой посеребрены. В обоих случаях разрядные трубки помещены в охлаждаемые водой рубашки. Рабочий режим 1-й лампы 40—70 *в*, 10—25 *а*, 2-й 50—80 *в*, 20—50 *а*. Большая интенсивность излучения ламп позволяет визуально наблюдать линии спектров комб. расс. CCl_4 в 3-призменном спектрографе и фотографировать его с экспозицией 30 сек.

В. Лыгин

57268. Новый фотоэлектрический колориметр ФЭК-56. Лукин И. И., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 214—215

Новый колориметр является усовершенствованной моделью фотоэлектроколориметра ФЭК-М. Спектральный диапазон прибора (313—630 $m\mu$) разбивается на отдельные участки стеклянными светофильтрами с максимумами пропускания 313, 360, 400, 440, 490, 540, 582, 607, 630 $m\mu$ с полушириной полосы пропускания 20—30 $m\mu$. Применение в приборе оптики из стекла БС-3 и Hg-лампы СВД-120а позволяет проводить анализ в УФ-области. Помимо колориметрич. измерений, прибор позволяет проводить анализ взвесей, эмульсий и колл. р-ров по их светорассеянию. Воспроизводимость результатов 0,1—0,2%.

В. Лыгин

57269. К методике измерения спектрального коэффициента отражения зеркал. Тагиров Р. Б., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 2, 278—279

Для измерения коэф. отражения зеркал в области 1—25 μ на ИК-спектрометре ИКС-11 без применения эталона изготавливают спец. зеркала, в которых исследуемое металлич. покрытие наносят на поверхность вогнутой стеклянной линзы с радиусом кривизны 8—10 *см*. Отношение отсчетов сигнала от изображения источника в зеркале и от источника дает спектральный коэф. отражения.

В. Лыгин

57270. Стенд для электронного проектора. Третьяков И. И., Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 181—188

Приведено описание конструкции стенда, обеспечивающего электрич. питание проектора и получение вакуума 10^{-10} *мм* рт. ст. Давление в колбе измеряется ионизационным манометром типа Альперта. Предварительная дегазация стенок и металлич. частей манометра путем прогрева и интенсивной электронной бомбардировки позволяет использовать его как для измерения давления, так и для откачки колбы после отключения диффузионного насоса. Ионный ток манометра измеряется гальванометром M2 /1. Применен высоковакуумный Sn-затвор для отключения колбы проектора от откачной системы. Приведена электрич. схема выпрямителя для получения стабильного напряжения до 12 *кв*.

В. Лыгин

57271. Упрощенный электростатический электронный микроскоп. Милютин В. И., Фетисов Д. В., Расплетин К. К., Спектор Ф. У., Почтарев Б. И., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 92—96

Описана промышленная модель упрощенного малогабаритного электростатич. микроскопа на 45 *кв* (МЭСМ-45) с разрешающей способностью ∼ 50—70 А. Конструкция микроскопа позволяет без нарушения вакуума последовательно просматривать 5 объектов и делать 10 снимков, в том числе стереоснимки. Микроскоп позволяет производить электронографич. исследования и получать эмиссионные изображения накаленных объектов. Вакуумная установка для откачки микроскопа может использоваться для вакуумного распыления и снабжена приспособлением для точечной сварки. Прибор предназначен для металлографич. исследований, связанных с изучением сравнительно грубых структур травления, и обнаружения включений.

В. Лыгин

57272. Электронномикроскопическое исследование объектов в газовой среде. Стоянова И. Г., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 325—327

Исследуемые в электронном микроскопе объекты помещаются в микрокамеру с газом. Герметичность камеры обеспечивается уплотнениями и защитными пленками, нанесенными на диафрагмы, ограничивающие камеру с двух сторон. Защитными пленками служат коллодиевые пленки, покрытые тонким слоем C. Давление в камере измеряется Hg-манометром. Изменение давления в камере до 600—700 *мм* рт. ст. снижает вакуум в колонне микроскопа на < 5—10%. Защитные пленки рассеивают до 30% электронов. При давлении в микрокамере 120—170 *мм* рт. ст. разрешающая способность прибора 80—100 А, а при 520 *мм* рт. ст. ∼ 120 А. Произведено электронномикроскопич. исследование процесса р-ции между Ag и H_2S в присутствии кислорода. Найдено, что электронный пучок оказывает термич. действие на объект, ускоряя р-цию.

В. Лыгин

57273. Новые усовершенствования в методике приготовления образцов для электронной микроскопии. Хорн (Recent developments in specimen preparation techniques for electron microscopy. Cosslett V. E., Horne R. W.), Vacuum, 1955(1957), 5, 109—130 (англ.; рез. франц.)

Обзор. Библ. 97 назв.

В. Лыгин

57274. Поворотное приспособление к металлографическому микроскопу типа МИМ-7. Ермаков В. С., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 112

Приспособление в виде шестеренчатой передачи, смонтированной на столике микроскопа, предназначено для исследования металлографич. шлифов в поляризованном свете.

В. Лыгин

57275. Измерение капиллярной кривой. Демпси (Measurement of the capillary curve. Dempsey Daniel F.), Amer. J. Phys., 1958, 26, № 2, 89—90 (англ.)

Разработан оптич. метод изучения формы капиллярной кривой, определяющей форму мениска жидкости. К свободной поверхности жидкости подводят до

соприкосновения горизонтальную прямоугольную пластинку, а затем поднимают ее на различную высоту y. Сверху пластинку освещают вертикальным параллельным пучком света. Вследствие кривизны поверхности жидкости вблизи края пластинки граница тени пластинки смещается; величина смещения позволяет рассчитать угол наклона капиллярной кривой θ в функции от y. Опыт подтверждает линейную зависимость $\sin(\Theta/2)$ от y, требуемую теоретич. ур-нием капиллярной кривой $y = (4\gamma/\varrho g)^{1/2} \cdot \sin(\Theta/2)$, где γ и ϱ — поверхностное натяжение и плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести. И. Слоним

57276. **Измерения времен распространения разряда в счетной трубке Гейгера-Мюллера и применение этих измерений для получения отображения полей радиоактивных излучений. Кинле** (Messungen über die zeitliche Entladungsausbreitung im Geiger-Müller-Zählrohr und ihre Verwendung zur Abbildung radioaktiver Strahlungsfelder. Kienle Paul), Z. Naturforsch., 1958, **13a**, № 1, 37—47 (нем.)

Для измерения времени распространения разряда в самогасящихся счетных трубках (СТ) Гейгера-Мюллера использованы метод синхроскопич. измерения промежутка времени между началом разряда в испытуемой СТ и началом разряда в другой короткой СТ, объединенной с испытуемой СТ общим анодом или катодом и расположенной у ее края, и метод синхроскопич. определения зависимости тока разряда в СТ от времени. При распространении разряда до одного из краев СТ ток разряда уменьшается наполовину, распространение разряда до второго края СТ отмечается полным прекращением тока разряда. Исследована зависимость скорости распространения разряда от наполнения, от материала катода и от размеров СТ, а также от других факторов. В большинстве изученных СТ (кроме СТ с наполнением: 90 *мм* рт. ст. Ar + 10 *мм* рт. ст. CH_2O) установлено отсутствие линейной связи между временем и путем распространения разряда. Полученные данные подтверждают теорию о коротких пробегах фотонов во время разряда в СТ (Wilkinson D. H., Phys. Rev., 1948, 74, 1917). Незначительная величина колебаний скорости распространения разряда в СТ позволила сконструировать установку для локализации точек вхождения в СТ β- или γ-лучей с точностью ±5 *мм* при общей длине СТ 50 *см*. Показания синхроскопа передаются на осциллограф. Распределение активности можно найти путем фотометрирования осциллограмм, заснятых на фотопленку. Б. Каплан

57277. **О применении пластмассовых сцинтилляторов для дозиметрических измерений. Розман И. М., Циммер К. Г.** (On the use of plastic scintillators for dose measurements. Rozman I. M., Zimmer K. G.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1958, 3, № 1, 43 (англ.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 51684.

57278. **Оборудование и техника для анализа высокоактивных образцов. Шанк, Рейн, Хафф, Дайкс** (Facilities and techniques for analysis of highly radioactive samples. Shank Ralph C., Rein James E., Huff George A., Dykes Fred W.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 12, 1730—1739 (англ.)

Разбирается устройство и оборудование радиохим. лабораторий, приспособленных как для однотипных массовых анализов, так и для разнообразных исследовательских целей. Обсуждаются методы работы с высокорадиоактивными образцами. Описаны приборы для автоматич. анализа жидкостей на расстоянии: титрования, колориметрирования, определения уд. веса и экстракционного разделения радиоактивных элементов. В. Громов

57279. **Ионообменный метод для измерения малой β-активности дождевой воды. Хинцпетер** (Ionenaustauscher-Verfahren zur Messung kleiner β-Aktivitäten von Regen. Hinzpeter A.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 23, 611—612 (нем.)

Предложено, при малом содержании солей, вместо обычного способа упаривания, концентрировать радиоактивные ионы, содержащиеся в дождевой воде в кол-вах 10^{-7} *мкюри/мл*, с помощью ионообменных смол. Извлечение всей радиоактивности из 1 *л* дождевой воды производится при данной методике за 20 мин. В. Громов

57280. **Дериватограф. Сообщение I. Прибор с автоматической записью для одновременного проведения дифференциального термического анализа, термогравиметрических и дифференциальных термогравиметрических исследований. Сообщение II. Микродистилляционный метод анализа для исследования жидкостей. Паулик, Паулик, Эрдеи** (Der Derivatograph. I. Mitteilung. Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausführung der Differentialthermoanalyse, der thermogravimetrischen und der derivativ-thermogravimetrischen Untersuchungen. II. Mitteilung. Gewichtsanalytische Mikrodestillationsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeiten. Paulik F., Paulik J., Erdey L.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 4, 241—252; № 5, 321—324 (нем.)

I. Сконструирован прибор, позволяющий одновременно проводить дифференциальный термич. анализ (ДТА), термогравиметрич. и дифференциальное термогравиметрич. исследования (ДТГ) над одним и тем же образцом с автоматич. записью результатов измерений. Подробно описана конструкция прибора на основе видоизмененных автоматич. аналитич. весов, обсуждены источники расхождения результатов ДТА и ДТГ и способы их устранения. Указывается на возможность регистрировать т-ры превращения с точностью 0,2% в интервале 20—1200° и изменения веса 20—2000 *мг*. Описаны области применения дериватографа: колич. анализ сложных минералов (бокситы), исследование процессов разложения углей, изучение расплавов и спекающихся в-в.

II. Дериватограф применен для анализа многокомпонентных жидких смесей методом микродистилляции. Обсуждаются устройство дистилляционного сосуда и способы нагрева в нем жидкости, обеспечивающие достижение и автоматич. запись равновесных т-р нагрева. На примере жидкой смеси бензол-эфир-вода рассмотрен предложенный авторами метод расчета для определения колич. состава многокомпонентных жидких смесей. Дериватограф особенно полезен при исследовании редких и дорогостоящих жидких в-в, так как требует навесок в несколько десятых грамма. Ю. Третьяков

57281. **Интегрирование тока в кулонометрическом анализе при контролируемом потенциале с помощью мотора постоянного тока с постоянным магнитом. Лингейн** (Current integration with permanent magnet d. c. motors in controlled potential coulometric analysis. Lingane James J.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 349—352 (англ.)

В качестве кулометра используется мотор постоянного тока (с постоянным магнитом), скорость вращения которого прямо пропорциональна приложенному напряжению V. Величина отрицательных отклонений от пропорциональности, наблюдающихся при малых V, обратно пропорциональна V. После введения поправки на это отклонение точность измерений достигает 0,3% при колебаниях силы тока в 100 раз. Ю. Плесков

57282. **Аппарат для давления 27 000 *атм* и температуры 1400°. Берч, Робертсон, Кларк** (Appa-

ratus for pressures of 27,000 bars and temperatures of 1400° C. Birch Francis, Robertson Eugene C., Clark Sydney P., Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 1965—1966 (англ.)

Главной частью аппарата является цилиндр, в котором создается давление. Цилиндр, изготовленный из высокопрочной стали, имеет снаружи конич. поверхность, на которую напрессованы упрочняющие кольца. Давление в аппарате создается поршнем, передающей давление средой служил жидкий N_2. Давление измеряли манганиновым манометром с точностью ~ 100 *атм*. Максим. рабочее давл. 27 000 *атм*, хотя при 20° можно достигать давл. 28 000—29 000 *атм* (точка замерзания N_2). Внутри цилиндра помещена печь с обмоткой из тантала или Pt + 10% Rb, позволяющая доводить т-ру внутри аппарата до 1400°. Т-ра измерялась Pt/Pt + 10% Rb-термопарой. И. Ихлов

57283. Импульсная лампа для фотолиза с короткой вспышкой и с очень высокой интенсивностью излучения. Клессон, Линдквист (A fast photolysis flash lamp for very high light intensities. Claesson Stig, Lindqvist Lars), Arkiv kemi, 1958, 12, № 1, 1—8 (англ.)

Описана конструкция источника излучения для жесткого искрового фотолиза. Короткое время облучения (25 μсек.) достигнуто уменьшением индуктивности источника питания лампы. Длительность разряда может быть увеличена до 150 μсек. при увеличении емкости в схеме питающего устройства от 200 до 1370 *μф*. Разряд происходит между кольцеобразными электродами, заключенными между внутренней прозрачной кварцевой трубкой и внешней трубкой из плавленого кварца с толщиной стенок 7,5 *мм*. Облучаемое в-во вводится во внутреннюю трубку. Число квантов излучения разряда (275 *μф*, 5 *кв*) для конц-ии актинометра $UO_2C_2O_4$ 0,005 и 0,010 *M* и $H_2C_2O_4$ 0,020 и 0,040 *M* составляет соответственно $2{,}8 \cdot 10^{19}$ и $6{,}8 \cdot 10^{19}$. В. Лыгин

57284. Программноуправляемый газовый хроматограф для препаративного разделения смесей органических соединений. Часть II. Ковач, Зимон, Хейльброннер (Programmgesteuerter Gas-Chromatograph zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen. Teil II. Kováts E., Simon W., Heilbronner E.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 275—288 (нем.; рез. англ.)

Изучены факторы, влияющие на эффективность разделения смеси газовым автоматич. хроматографом, и рассмотрены вопросы выбора оптимальной программы, задаваемой хроматографу с целью получения наилучшего разделения. В частности, изучались зависимости между высотой эквивалентной теоретич. тарелки и т-рой, типом стационарной фазы, объемом задержки, скоростью потока газа-носителя, величиной образца и другими условиями, которые, однако, мало меняются в процессе газовой хроматографии. Изучены также условия разделения двух компонентов смеси, когда пики не перекрываются и перекрываются, и приведены примеры такого разделения двух смесей соответственно *н*-октан + *н*-декан и *транс*- + *цис*-декалин. Часть I см. РЖХим, 1958, 46545. Л. Дмитренко

57285. Хроматография и непрерывный электрофорез на бумаге, ускоренные с помощью центрифуги. Мак-Доналд, Бермес, Шеперд (Centrifugally accelerated paper chromatography and continuous electrophoresis. McDonald Hugh, Bermes Edward W., Jr, Shepherd Herndon G., Jr), Chromatogr. Methods, 1957, 2, № 1, 1—5 (англ.)

Описаны аппарат для хроматографии, сходный с аппаратом Каронна (РЖХим, 1956, 9523), и аппарат для непрерывного электрофореза, состоящий из прямоугольной пластины из изолирующего материала, укрепленной в центре на ось мотора. Полоса бумаги (56 × 22 *см*), смоченная буферным р-ром, накладывается на пластину и закрепляется в центре. Платиновые электроды, расположенные по длинным сторонам и соединенные через коллектор с источником постоянного тока, приводятся в контакт с бумагой. На концах бумаги сделаны зубчики по кол-ву подвешенных к пластине маленьких сборников. В центре бумаги крепится спец. кольцо с бортиками, куда во время опыта из микропипетки подается разделяемая смесь, далее попадающая через два отверстия на бумагу. Внутрь кольца из другой микропипетки подается буферный р-р. Напряжение на бумаге может меняться от 8 до 40 *в/см*, мотор дает несколько сот об/мин. В случае прерывного электрофореза образец наносится в виде точки непосредственно на бумагу, разделение занимает только 10—20 мин. Л. Дмитренко

57286. Термисторные детекторы в газовой хроматографии. Дейвис, Говард (Thermistor detectors in gas chromatography. Davis A. D., Howard G. A.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 3, 183—186 (англ.)

Аппарат состоит из термостатируемой рубашки, внутри которой располагается хроматографич. колонка, газ из которой выходит через маленькое сопло. Термистор в спец. оправе вставляется в рубашку так, чтобы бусинка его находилась у самого сопла в струе выходящего газа. Термистор включается в одно из плеч моста (как и в случае термосопротивления в обычном детекторе). Такой детектор работает стабильно при токе 10 *ма* в области 20—200° и обладает примерно такой же чувствительностью, как обычные катарометры, но имеет следующие преимущества: он прост в изготовлении, чувствительность слабо зависит от т-ры и по желанию может быть изменена простым изменением тока через термистор, дрейф нуля ≤ 1%. Время работы термистора практически неограничено. Л. Дмитренко

57287. Дисперсионный анализ высокодисперсных порошков с помощью суперцентрифуги. Цюрупа Н. Н., Шутова А. И., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 185—187

Экспериментальное определение кривых распределения высокодисперсных порошков проводилось путем измерения конц-ии суспензии до и после пропускания через суперцентрифугу при различных скоростях подачи (РЖХим, 1957, 45738). Этим способом исследован дисперсионный состав двух органич. пигментов. Одновременно произведен седиментационный анализ одного из них при помощи пробирочной центрифуги. Результаты, полученные обоими методами, совпали. В. Дунский

57288. Приспособление для спектрофотометрического титрования субмиллиграммовых образцов. Боз, Форбс (Apparatus for spectrotitration of submilligram samples. Boaz H. E., Forbes J. W.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 456 (англ.)

Для изучения УФ-спектра ионизуемого в-ва в его нескольких формах в спектрофотометре моделей Кари 11 и Кари 14 сделано приспособление, которое позволяет изучать спектры в р-рах при изменении pH 0,5—13,5, не вынимая кювету из спектрофотометра. В кварцевую кювету (1 × 1 × 5 *см*) вертикально через направляющие отверстия в пластмассовой крышке по одной диагонали вставлены стеклянный и каломельный электроды; по другой диагонали вставлены кончики двух бюреток, сделанных двумя прямоугольными уступами с 2 *M* р-ром HCl или $HClO_4$ и с 2 *M* р-ром KOH. В момент снятия спектра бюретка выдвигается из р-ра. Перемешивание производится магнитной мешалкой. Трубка из нержавеющей стали подводит азот, насыщенный р-рителем, к поверхности р-ра, что обеспечивает инертную атмосферу при титровании. Вся

...стема находится в кожухе, предохраняющем от проникновения света. Титрование можно проводить в присутствии непоглощающего буфера. Д. Кузнецов

57289. **Быстрое и точное определение углерода и водорода. Автоматическая аппаратура для макросжигания. Уайт, Кампанили, Агацци, Те-Селле, Тейт, Брукс, Питерс** (Rapid and precise carbon-hydrogen determination. Automatic macrocombustion apparatus. White T. T., Campanile V. A., Agazzi E. J., TeSelle L. D., Tait P. C., Brooks F. R., Peters E. D.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 409—414 (англ.)

Описана автоматич. аппаратура для макросжигания, позволяющая производить быстрое и точное определение H и C. Образец попеременно нагревался электронагревателем и охлаждался струей воздуха, чтобы обеспечить необходимую скорость испарения исследуемых в-в. Величина тока в нагревателе и скорость струи воздуха контролировались Hg-манометром. Процесс испарения производился очень быстро и весь цикл сжигания длился 20 мин. Точность определения 0,03% для C и 0,02% для H. Подробно описаны типы кварцевых лодочек для сжигания жидких образцов с различными т-рами кипения. Для азотсодержащих в-в поглощение NO_2 производилось MnO_2. Описан способ приготовления активированной формы MnO_2.
Ю. Третьяков

57290. **Активизированная искра переменного тока на 220 *в* для высокопрецизионных анализов металлов. Карльссон** (A triggered 220-V a. c. spark for high precision in metal analysis. Carlsson C. G.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 370—376. Discuss., 376 (англ.)

Простейший искровой источник типа Пфейльстикера пригоден для точных анализов металлич. сплавов (ошибка определения ~ 1,5—2%). Разрядная цепь источника с искровым промежутком содержит конденсатор (2 *μф*) и индуктивность (3 *μгн*). Разряд дуги активизируется искрой малой мощности, в цепи которой имеется трансформатор 220/15 000 *в*, конденсатор (700 *пф*) и вращающийся прерыватель, приводимый в движение синхронным мотором. Приведены осциллограммы тока разряда искры при различных значениях параметров цепи питания искры. В. Лыгин

57291. **Электрополировка и электротравление металлографических шлифов из металлокерамических материалов на основе железа и меди. Теодорович О. К., Качковская Э. Т.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 57—60

Описаны установка и режим электрополировки и травления шлифов как из пористых, так и из беспористых металлокерамич. композиций на основе Fe и Cu. Для электрополировки шлифов применялся электролит, содержащий 88 H_3PO_4 и 12 вес.% CrO_3. Содержание H_2O в электролите даже в небольших кол-вах приводит к значительному окислению поверхности шлифов. В качестве катода использовалась нержавеющая сталь с площадью в 10 раз больше площади анода. Электрополировка беспористых металлокерамич. материалов производилась при т-ре 50—70° и анодной плотности тока 1,25 *а/см²* в течение 2 мин. В случае пористых материалов электрополировка возможна лишь после предварительного удаления механич. способом рисок на поверхности шлифа. Плотность тока при этом увеличивают до 1,51 *а/см²*, а время полировки до 1 мин. Выявление границ зерен производилось посредством анодного травления образца в том же электролите при плотности 0,05 *а/см²*. Приведен ряд микрофотографий, позволяющих судить о микроструктуре Fe-Cu-металлокерамич. материалов различного состава. П. Щиголев

57292. **Ультрацентрифуга как прибор для испытания на прилипание. Патрик, Воган, Дод** (The ultracentrifuge as an instrument for testing adhesion. Patrick R. L., Vaughan W. A., Doede C. M.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 11—16 (англ.; рез. франц., нем.)

Для определения разрывного напряжения склеенных образцов использована лабор. центрифуга. На роторе ее диаметрально противоположно помещены 2 ячейки, в которые консольно зажимаются образцы. В ячейках над склеенной частью образца имеются сквозные окошки, через которые посредством системы зеркал пропускается луч света от импульсного источника. При неповрежденном образце свет не проходит. Разрыв образца открывает путь для светового луча, а стробоскопич. эффект позволяет определить скорость вращения в момент разрыва. Воспроизводимость и разброс результатов не превышают значений, обычных для измерений на растяжение. Э. Финкель

57293. **Конструкция эффективной универсальной лабораторной установки для аналитической перегонки. Кинканнон, Бейкер** (Analytical distillation laboratory design for efficiency and versatility. Kincannon C. B., Baker Maurice O.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1189—1193 (англ.)

Подробно описана аппаратура для автоматич. дистилляционной лаборатории, в которой легко сменяются фракционирующие колонки различных систем, может производиться работа под атмосферным давлением и под вакуумом, с отбором фракций во время перегонки, при различных значениях коэф. орошения и при скоростях перегонки от 100 *мл* до 15 *л* в час. Аппаратура монтируется на Al-стержнях. Описаны расположение аппаратуры в лаборатории, панель управления, система измерения и автоматич. сигнализации т-ры, система полуавтоматич. регулировки давления, регулировки скорости перегонки, система вентиляции и противопожарные средства. Воспроизводимость результатов на 25% лучше, чем при работе без автоматизации. Число неудачных перегонок снижается до 1% вместо 5%. Затраты времени на перегонку снижаются на 25% в человеко-часах и на 35% в часах работы колонок. Б. Анваер

57294 П. **Усовершенствование приборов, применяемых для анализа смесей жидкостей на основе светопоглощения. Луфт** (Perfectionnements apportés aux moyens pour analyser des mélanges de fluides par l'absorption d'un rayonnement. Luft Karl) [Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques, dit O. N. E. R. A.]. Франц. пат. № 1132413, 11.03.57

Для анализа смесей жидкостей (или газов) предложено пропускать луч света, прошедший через анализируемую смесь в испытательной кювете, через 2 последовательно расположенные камеры, содержащие определяемую в смеси жидкость или (газ), полосы поглощения которой совпадают с полосами поглощения определяемой жидкости (или газа). Так, напр., при определении в газовой смеси CO камеры заполняют либо чистой CO, либо смесью CO с N_2 или Ar. При источнике света с постоянной и известной интенсивностью излучения измерение разности или соотношения энергий излучения, поглощаемых, соответственно, в двух последовательно расположенных камерах, дает возможность оценить парц. поглощение излучения в анализируемой смеси, находящейся в испытательной кювете. Прибор можно автоматизировать. Т. Леви

См. также: Оптический дифрактометр 56480. Установка для рентгеновского изучения порошка 56481. Кинетическая спектроскопия 56819. Автоматическая обегающая установка для управления процессом

57748. Электронный потенциометр 57750. Новый микроманометр с усиленным давлением 57753. Термопары, поверхностные и радиационные пирометры 57755. Новый прибор для определения влажности 57757. Термочувствительный элемент 57767. Оригинальный прибор для электрофореза 21620Бх. Прибор для определ. каротина в сыворотке крови 21621Бх. Прибор для испытания резины на старение 59453. Пластограф и его применение 59494. Аппарат для контроля сушки древесины 59545

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 57295 — 57658 № 17 10 сентября 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

57295. **Таутомерия в ряду оксиакридинов и диоксибиакридилов. Гуревич А. И., Шейнкер Ю. Н.,** Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 129—130

Из ИК-спектров изомерных окси- и метоксиакридинов (ОА и МА) и диокси- и диметоксибиакридилов (ДОБ и ДМБ) следует, что 4-оксиакридин (I) и 4,4′-диокси-9,9′-биакридил (II) в кристаллич. состоянии существуют в окси-форме с внутримолекулярной водородной связью OH···N; остальные ОА и ДОБ в кристаллич. состоянии существуют в форме биполярного иона. Сравнение УФ-спектров изомерных ОА и МА, ДОБ и ДМБ в различных р-рителях приводит к выводу, что I не способен к таутомерии, 1- и 3-оксиакридины (III и IV) и 1,1′- и 3,3′-диокси-9,9′-биакридилы (V и VI) обнаруживают окси-оксо-таутомерию, а 2-оксиакридин (VII) способен к таутомерии с участием окси- и биполярной ионной форм. У II и 2,2′-диокси-9,9′-биакридила (VIII), вероятно, существует таутомерия диокси- и окси-оксо-формы с двойной связью 9—9′, что предполагает копланарность обоих ядер в производных 9,9′-биакридила, несмотря на наличие стерич. препятствий. Взаимодействием соответствующих 9-хлор-МА (IX) с $C_6H_5SO_2NHNH_2$ в $CHCl_3$ получают хлоргидраты 2-(метоксиакридил-9′)-гидразидов бензолсульфокислоты (X) [указаны положение CH_3O-группы, выход в %, т. пл. в °C (разл.)]: 1′, 76,2, 179—180; 2′, 73,8, 184—185; 3′, 62,5, 176—178; 4′, 99,3, 168—170 (содержит 1 моль $CHCl_3$). Обработкой X NaOH в этиленгликоле получают МА. МА кипятят с 42%-ной HBr, получают ОА (указаны ОА, выход в %): I (сплавлением МА с $C_5H_5N \cdot HCl$), 42,9; III, 59,5; IV, 76,7; VII, 88,3. IX восстанавливают Zn-пылью в кипящем ацетоне, получают ДМБ (указано положение CH_3O-групп в ДМБ, выход в %, т. пл. в °C): 1 и 1′, 42,8, 280—282; 2 и 2′, 83,2, 263—264 (из C_5H_5N); 3 и 3′, 50,8, 290—292 (возогнан в вакууме); 4 и 4′, 58,5, 372—374 (возогнан в вакууме). ДМБ кипятят с 42%-ной HBr (к-той), получают ДОБ (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C): II, 70,1, 362—364; V, 64,1, не плавится до 485°; VI, 98,2, не плавится до 485°; VIII, 83,3, 410—414. А. Гуревич

57296. **Установление конфигурационной связи между оптически активными бифенилами с помощью термического анализа. Сигел, Мислов** (The configurational intercorrelation of optically active biphenyls by thermal analysis. Siegel Maurice, Mislow Kurt), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 473—476 (англ.)

Осуществлен термич. анализ эквимолярных смесей (+)-6,6′-диметилдифеновой-2,2′ к-ты [(+)-I] последовательно с (+)- и (—)-6,6′-дихлордифеновыми-2,2′ к-тами [(+)-II, (—)-II], (+)-I с (+)- и (—)-6,6′-динитродифеновыми-2,2′ к-тами [(+)-III, (—)-III] (приведены диаграммы т-ра плавления — состав). Полученные результаты показали, что (+)-I и (+)-II, (+)-I и (+)-III и (+)-II и (—)-III образуют квазирацематы, т. е. структурно родственны, но обладают противоположными абс. конфигурациями. Так как ранее (см. РЖХим, 1958, 53674) хим. методом была установлена *S*-конфигурация (—)-III, сделан вывод, что (+)-I и (—)-II тоже обладают *S*-конфигурациями. Тем самым доказаны конфигурации всех родственных в-в. Показано, что (+)-6,6′-дихлор-2,2′-ди-(оксиметил)-бифенил [(+)-IV] и (—)-6,6′-диметил-2,2′-ди-(оксиметил)-бифенил [(—)-V] тоже образуют квазирацемат (менее отчетливая диаграмма, чем в случае к-т). Получить квазирацемат V с 2,2′-ди-(оксиметил)-1,1′-бинафтилом (VI) и, следовательно, распространить косвенный метод доказательства конфигураций на ряд бинафтила не удалось. (±)-III, т. пл. 265,5—267°, разделена на оптич. антиподы (ОА) с помощью (—)-α-фенетиламина: (—)-III, т. пл. 230—231,5°, $[\alpha]^{29}D$ —127° (*c* 1,6; CH_3OH, как и в большинстве остальных случаев); (+)-III, т. пл. 229—230,5°, $[\alpha]^{25}D$ +127° (*c* 2,4). (+)-II, т. пл. 289,5—291°, разделена на ОА с помощью бруцина: (+)-II, т. пл. 263—264,5°, $[\alpha]^{29}D$ +7,3° (*c* 4,3); (—)-II, т. пл. 261—263°, $[\alpha]^{29}D$ —7,2° (*c* 4,1). (±)-I, т. пл. 236—237,5°, разделена на ОА с помощью морфина: (+)-I, т. пл. 211,5—213,5°, $[\alpha]^{31}D$ +25° (*c* 1,2), $[\alpha]^{31}_{546}$ +27,5° (*c* 1,2); (—)-I, т. пл. 207—211°, $[\alpha]^{23}D$ —22° (*c* 1). (±)-1,1′-бинафтилдикарбоновая-2,2′ к-та [(+)-VII], т. пл. 269,5—273°, разделена на ОА с помощью хинина: (—)-VII, т. пл. ~ 135° (разл.), $[\alpha]^{30}D$ —84° (*c* 0,46; 0,1 н. NaOH), $[\alpha]^{22}_{546}$ —123° (*c* 1,4; 0,1 н. NaOH). Восстановлением с помощью $LiAlH_4$ получены из (±)-I, (—)-I и (+)-I соответственно (±)-V, т. пл. 122—123,5°; (—)-V, т. пл. та же, $[\alpha]^{24}D$ —30° (*c* 2,3); (+)-V, т. пл. та же, $[\alpha]^{24}D$ +31° (*c* 3,1); из (±)- и (—)-VII соответственно (±)-VI, т. пл. 190,5—191,5°; (—)-VI, т. пл. 163,5—165,5°, $[\alpha]^{24}_{546}$ —84° (*c* 1,6; ацетон); из (±)-II и (+)-II соответственно (±)-IV, т. пл. 119—120°; (+)-IV, т. пл. 106—107°, $[\alpha]^{30}D$ +75° (*c* 0,63), $[\alpha]^{30}D$ +141° (*c* 0,91; бзл.). Н. Волькенау

57297. **Аминоспирты. V. Стереохимическая классификация аминоциклопентанолов с помощью комплексообразования. Дрефаль, Циммерман** (Aminoalkohole. V. Stereochemische Zuordnung von Aminocyclopentanolen durch Komplexbildung. Drefahl Günther, Zimmermann Heinz), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 283—286 (нем.)

Конфигурацию 2-аминоциклопентанола (I) можно определить р-цией с $CoCl_2$ в 98—99%-ном CH_3OH: *цис*-I дает красно-фиолетовый комплекс состава 6 I:

: 2 Co : 3 Cl, не разрушающийся действием разб. NaOH, *транс*-I комплекса не дает. Аналогично ведут себя *цис*- и *транс*-1-амино-2-оксигидринданы (II). Состав комплекса *цис*-формы 6 II : 3 Co : 2 Cl : 3 H_2O. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 57577. В. Потапов

57298. Новый стабилизированный мезомерией кислородный радикал. I. Димрот, Кальк, Нёйбауэр (Neue, durch Mesomerie stabilisierte Sauerstoffradikale, I. Dimroth Karl, Kalk Fritz, Neubauer Gerald), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 2058—2071 (нем.)

2,4,6-трифенилфенол (I) дает при окислении щел. р-ром $K_3[Fe(CN)_6]$ в органич. р-рителях (C_6H_6, CCl_4, CS_2) радикал 2,4,6-трифенилфеноксил 2,4,6-$(C_6H_5)_3$-$C_6H_2O\cdot$ (II). II находится в быстро устанавливающемся равновесии с 2,4,6-трифенилфенилперекисью (III) ($K_{\text{равн}}$ $2{,}4\cdot10^{-5}$ в CS_2 при 20°). Описаны физ. и хим. свойства II. С разбавлением и повышением т-ры равновесие 2II ⇄ III сдвигается в сторону II. Сделан вывод, что устойчивость кислородных радикалов зависит: а) от наличия заместителей в положениях 2,4 и 6, не обладающих α-водородом, б) от объема заместителей. Твердый III в зависимости от величины кристаллов, скорости нагревания, р-рителя кристаллизации плавится при 142—160° с появлением оранжево-красного окрашивания. III на воздухе в течение месяца не изменяется, р-ры III в CS_2, CCl_4, ацетоне, CH_3CN, CH_3NO_2 (~ 20°) также сравнительно устойчивы. Р-р III в C_6H_6 (~20°) разлагается с образованием II со скоростью 3% за 1 час. При нагревании до 40° стабильность III заметно падает, в CS_2 за 16 час. 10% III разлагается с образованием иных, чем II, радикалов. В разб. р-рах III в CS_2 ($1{,}3\cdot10^{-5}$ *моль/л*) димер диссоциирует практически на 100%. Энергия диссоциации III на радикалы II составляет 15,5 *ккал*. Устойчивость р-ров II в CS_2 по отношению к O_2 свидетельствует о том, что II в противоположность три-*трет*-бутилфеноксилу (IV) является кислородным радикалом. II самый сильный окислитель в ряду: II > фенил-*бис*-(*п*-метоксифенил)-феноксил > IV > > 2-метил-4,6-дифенилфеноксил. Трифенилметил с II дает трифенилметиловый эфир трифенилфенола; из II и IV образуется хиноловый эфир. Р-р II в CCl_4 с HCl дает I и трифенилметиловый эфир хлорноватистой к-ты, при добавлении разб. р-ра NaOH вновь образуется II. Щел. р-р гипохлорита, а также брома и йода в KOH окисляет I в II. II в CS_2 с сильными к-тами HA (A-анион) дает голубой радикалкатион $[2,4,6\text{-}(C_6H_5)_3O^{+}\cdot(H)]$ A. Р-р II в CS_2 парамагнитен. УФ-поглощение II сильно зависит от р-рителя, в следующем ряду наблюдается батохромный сдвиг: $C_6H_6 <$ $< CCl_4 < CS_2 < CH_3OH < CH_3NO_2$. Радикальный характер II подтверждает полоса поглощения при 6 μ в ИК-спектрах. I получают или из 2,4,6-трифенилпирилиевой соли и нитрометана, или из 2,4,6-трифенилбензола и HNO_3 через 2,4,6-трифенилнитробензол с последующим восстановлением и диазотированием. Ср. РЖХим, 1957, 63374. В. Якерсон

57299. Изучение некоторых нитрозамещенных бензгидрилкарбониевых ионов. Стюарт, Смит (Studies of some nitro-substituted benzhydrylcarbonium ions. Stewart Burch B., Smith Hilton A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5457—5460 (англ.)

С целью выяснения влияния нитрогруппы на стабильность ионов карбония (ИК) было изучено поведение 4-нитробензгидрола (I), *бис*-3-нитробензгидрилового эфира (II) и 3,3′-динитробензгидрола (III) в 100%-ной H_2SO_4. При титровании крепкой H_2SO_4 разб. р-ров I, II, III до появления окраски, характерной для ИК, было определено, что I образует ИК в 84,3%-ной H_2SO_4, II в 82,8%-ной H_2SO_4, III в 89,8%-ной H_2SO_4. Однако исследования показали, что эти ИК очень неустойчивы и легко переходят в димерные ИК, что установлено по значениям *i*-факторов (для I 2,9—3,0; II 3,9—4,1; III 3,03) и подтверждается также хим. данными. Так, эти р-ры с CH_3OH не дают метиловых эфиров, а при разбавлении этих р-ров водой не удается выделить *бис*-эфиров, которые должны были бы получаться, если бы в р-рах присутствовал мономерный ИК; были выделены только полимеры (димеры). В том случае, когда взаимодействие III с H_2SO_4 очень мало (1 мин.), был получен исходный продукт (60% при действии CH_3OH и 54% для H_2O). Изучение спектров в УФ- и видимой области I, II, III и сопоставление со спектрами 3-метилбензгидрола и бензгидрола привело авторов к выводу, что нитрозаместители препятствуют расположению бензольных колец в одной плоскости с ИК и вследствие этого уменьшается их стабильность. По стабильности ИК можно расположить в ряд: 3-метилбензгидрил > бензгидрил- > 3-нитробензгидрил- > 4-нитробензгидрил- > 3,3-динитробензгидрилкарбониевый ион. Е. Быкова

57300. Реакции алкинов-1 с металлорганическими соединениями. VII. Скорость реакции гексина-1 с метил- и этилмагнийгалоидами в присутствии триэтиламина. Уотиз, Холлингсуэрт, Десси, Линь Лун-цзин (Reaction of 1-alkynes with organometallic compounds. VII. Rate of reaction of hexynel-1 with methyl- and ethylmagnesium halides in the presence of triethylamine. Wotiz John H., Hollingsworth C. A., Dessy R. E., Lin Lung Ching), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 228—229 (англ.)

Применяя описанный ранее (РЖХим, 1956, 74783) метод определения относительной реакционной способности (ОРС) RMgX (I R = CH_3, C_2H_5; X = Cl, Br, J) в р-ции с гексином-1 (II), авторы показали, что ОРС I возрастает с увеличением конц-ии добавок $N(CH_3)_3$ к реакционной смеси. При прочих равных условиях RMgJ и CH_3MgX обнаруживают наивысшую реакционную способность. ОРС $(C_2H_5)_2Mg$ при р-ции с II не зависит от конц-ии $N(CH_3)_3$. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 65997. А. Гриб

57301. Изучение реакции образования фенольных смол. Отношение реакционной способности орто- и пара-положений в ядре фенола при использовании основных катализаторов. Сэто, Хориути (Seto Shoji, Horiuchi Hikáru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 5, 653—656 (японск.)

С целью определения реакционной способности орто- и пара-положений в феноле (I) при конденсации с CH_2O (II) в присутствии основных катализаторов [LiOH, NaOH, KOH, $(CH_3)_4NOH$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$] проведена конденсация 1 моля 37%-ного р-ра II с большим избытком (100 молей) I. Хроматографией на бумаге (РЖХим, 1955, 11321) определено кол-во образующихся *о*-(III) и *п*-метилолфенолов (IV). Приведены примененный катализатор и отношение III/IV: $Mg(OH)_2$, 4,39; $Ca(OH)_2$, 3,68; $Sr(OH)_2$, 2,68; $Ba(OH)_2$, 2,52; LiOH, 1,75; NaOH, 1,56; KOH, 1,33; $(CH_3)_4NOH$, 0,88. Таким образом с повышением щелочности катализатора увеличивается реакционная способность пара-положения I.

Л. Яновская

57302. Конфигурация и свойства непредельных кислот и их производных. VIII. О реакционной способности эруковой и брассидиновой кислот и их эфиров. Плисов А. К., Булатова Н. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 498—503

Изучение скорости р-ций гидрирования

$Pd/BaSO_4$, окисления $K_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH и омыления спирт. KOH эруковой (I) и брассидиновой к-т (II) и их эфиров подтвердили *цис*-конфигурацию I и *транс*-форму II. I и ее эфиры гидрируются и окисляются быстрее II и эфиров II, но эфиры I омыляются медленнее эфиров II. К нагретой до 100° смеси жирных к-т (из 200 *г* рапсового масла) в 200 *мл* спирта прибавляют кипящий р-р 80 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ в 100 *мл* спирта, из спирт. р-ра выпадает эрукат Pb, который при обработке HCl (1 : 5) дает **I**, т. пл. 34° (из сп.). **II** (т. пл. 61°) получена действием окислов азота на I. Метилэрукат (III) (т. кип. 220—221°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4558), метилбрассидат (IV) (т. пл. 34—35°), бутилэрукат (V) (т. кип. 244°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4555), бутилбрассидат (VI, т. пл. 33—35°, т. кип. 246°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4549) получены прямой этерификацией **I** и **II** CH_3OH и *н*-C_4H_9OH в присутствии H_2SO_4. **I** и **II** при окислении расщепляются по C=C-связи с образованием пеларгоновой к-ты. При нагревании **I** и **II** с HJ **II** остается без изменения, а I восстанавливается в бегеновую к-ту. Приведены в-во, константа скорости окисления при 55° и при 40°, энергия активации р-ции окисления, константы скорости гидрирования и омыления: I, 0,036, 0,019, 8363, 0,0014, —; II, 0,018, 0,011, 8183, 0,0009, —; **III**, 0,021, 0,012, 8297, 0,0011, 0,00015; **IV**, 0,013, 0,008, 7660, 0,0007, 0,0004; **V**, 0,019, 0,0094, 8986, 0,009, 0,0001; **VI**, 0,011, 0,007, 7386, 0,0005, 0,0003. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 60444.

В. Райгородская

57303. **Конфигурация и свойства непредельных кислот и их производных. IX. О свойствах α-метилкротоновых кислот и их эфиров.** Плисов А. К., Паладиенко Н. П., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 503—507

На примере гидрирования стереоизомерных α-метилкротоновых к-т и их этиловых, бутиловых, изобутиловых и бензиловых эфиров были установлены следующие закономерности. Этот процесс протекает у α-метилкротоновых к-т медленнее, чем у кротоновых к-т вследствие экранирования двойной связи CH_3-радикалом в α-положении. *Цис*-формы гидрируются легче *транс*-форм. Эфиры гидрируются труднее, чем к-ты. Различия в скоростях гидрирования различных эфиров тиглиновой к-ты (I) выражены более резко, чем у эфиров ангеликовой к-ты (**II**). С увеличением объема спиртового радикала скорость гидрирования уменьшается. Понижение т-ры гидрирования на 10° заметно снижает скорость гидрирования. Замена Pd-катализатора на Pt не влияет на скорость гидрирования. На основании этих данных авторы относят I к *транс*-ряду, а II к *цис*-ряду. Даны кривые скорости гидрирования I и II и их эфиров в спирте на Pt и Pd при 15 и 25°. Получены не описанные в литературе эфиры: бутилангелат, синтезирован из ангелата K и C_4H_9J (J. Organ. Chem., 1950, 15, 683), выход 40%, т. кип. 73—74°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4350, d_{12}^{12} 0,9089; бензилангелат (получен аналогично), выход 47%, т. кип. 125—126°/6—7 *мм*, $n^{12}D$ 1,510, d_{12}^{12} 1,0366, d_4^{12} 1,0361; бутилтиглат получен этерификацией **I**, выход 72,5%, т. кип. 189—191°, $n^{12}D$ 1,442, $n^{15}D$ 1,440, d_{12}^{12} 0,9141; изобутилтиглат получен этерификацией I, выход 60%, т. кип. 182—184°, $n^{12}D$ 1,439, $n^{16}D$ 1,437, d_{12}^{12} 0,9047; бензилтиглат синтезирован из тиглата K и $C_6H_5CH_2Cl$ в безводн. CH_3OH (24 часа, 100°), выход 56,5%, т. кип. 139°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,516, d_{12}^{12} 1,0431. При восстановлении I и II (0,3 *г*) HJ (24 часа, 110—115°) прореагировало 6% II и только 1% I.

В. Райгородская

57304. **Исследования в области стереохимии. XXVIII. Различия в реакционной способности диастереоизомеров при перегруппировке Вагнера — Меервейна.** Крам, Найкуист, Фатхи Ахмед абд-эль-Хафез (Studies in stereochemistry. XXVIII. Reactivity differences between diastereomers in the Wagner-Meerwein rearrangement. Cram Donald J., Nyquist H. Leroy, Fathy Ahmed Abd El-hafez), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2876—2888 (англ.)

Титриметрическим (ТМ) и поляриметрическим (ПМ) методами найдены константы скоростей ацетолиза (АЦ) и формолиза (Ф) следующих эфиров сульфокислот (указаны исходное соединение, тип р-ции, добавки, т-ра в °C, k_1 в $сек^{-1}$): *трео*-3-фенилбутил-2-*n*-толуолсульфонат (**Ia**), АЦ, —, 74,71, $4,95 \cdot 10^{-5}$; **Ia**, АЦ, CH_3COONa, 74,91, $6,72 \cdot 10^{-5}$; **Ia**, Ф, —, 25, $2,28 \cdot 10^{-4}$ (ТМ), $2,65 \cdot 10^{-4}$ (ПМ); *эритро*-изомер **Ia** (**Iб**), АЦ, —, 74,72, 25, $5,77 \cdot 10^{-5}$; **Iб**, Ф, HCOONa, 25, $2,8 \cdot 10^{-4}$ (ТМ), $2,49 \cdot 10^{-4}$ (ПМ); *трео*-4-фенилгексил-3-*n*-толуолсульфонат (**IIa**), АЦ, CH_3COOK 74,64, $1,68 \cdot 10^{-4}$ (ТМ), $5,48 \cdot 10^{-4}$ (ПМ); **IIa**, АЦ, CH_3COOK, 50,08, $1,01 \cdot 10^{-5}$ (ТМ); **IIa**, Ф, HCOONa, 25, $2,9 \cdot 10^{-4}$ (ТМ), $3,9 \cdot 10^{-4}$ (ПМ); *эритро*-изомер **IIa** (**IIб**), АЦ, CH_3COOK, 50, $1,8 \cdot 10^{-5}$; **IIб**, Ф, HCOONa, 25, $7,65 \cdot 10^{-4}$; *трео*-2,5-диметил-4-фенилгексил-*n*-бромбензолсульфонат (**IIIa**), АЦ, CH_3COOK, 49,74, $4,97 \cdot 10^{-5}$ (ТМ), $6,05 \cdot 10^{-1}$ (ПМ); **IIIa**, Ф, HCOONa, 25, $3,1 \cdot 10^{-1}$; *эритро*-изомер **IIIa** (**IIIб**), АЦ, CH_3COOK, 49,74, $3,18 \cdot 10^{-4}$ (ТМ), $3,28 \cdot 10^{-4}$ (ПМ); **IIIб**, Ф, —, 25, $2,53 \cdot 10^{-4}$. Добавление солей мало влияет на значения k_1. В случае II и III сольволиз проводился в присутствии 20 об.% $CHCl_3$ (для получения гомог. р-ра). Титриметрич. и поляриметрич. данные совпадают лишь в случае Ф, но не при АЦ, так как в последнем случае наблюдаются быстро протекающие вторичные р-ции. При АЦ сульфонатов и обработке $LiAlH_4$ из (+)-**IIIa** получено 28% 2,5-диметил-4-фенилгексанола-3 (**IV**) (97% рацемич. *трео*-**IV** и 3% *эритро*-**IV**), 12% смеси частично рацемизованного 2,5-диметил-4-фенилгексанола-2 (**V**) и 2,5-диметил-3-фенилгексанола-2 (**VI**), наряду с 53% смеси олефинов, состоящей из 2,5-диметил-4-фенилгексена-1 (**VII**), 2,5-диметил-4-фенилгексена-2 (**VIII**), *цис*- и *транс*-2,5-диметил-4-фенилгексена-3 (**IX**), *цис*- и *транс*-2,5-диметил-4-фенилгексена-4 (**X**); из (+)-**IIIб** получено 3,8% **IV** [95% (+)-*эритро*-**IV** + 5% *трео*-**IV**], 19% оптич. чистого **V**, следы **VI** и 70% олефинов. Аналогично при Ф из (—)-**IIIa** получено 15,3% **IV** (95—100% рацемич. *трео*-**IV** и 0—5% *эритро*-**IV**), 32% частично рацемизованной смеси **V** и **VI** наряду с 43% олефинов; из (—)-**IIIб** образуется 6,9% **IV** [95—100% (—)-*эритро*-**IV** и 0—5% *трео*-**IV**], 60% смеси оптически чистых **V** и **VI** наряду с 19% олефинов. Обнаружить 1,5-диметилгексанол-3 (**XI**) не удалось. По-видимому, **VII** и **VIII** находятся в равновесии с формиатом **V**, а *цис*-**IX**, *транс*-**IV** и **XI** в равновесии с формиатом **VI** (возможно, также и с формиатом **XI**), тогда как образующиеся олефины не переходят друг в друга. Авторы считают, что образование вторичных ацетатов и формиатов из **IIIa** и **IIIб** проходит через промежуточные мостиковые фенониевые ионы (А) и (Б). По своему

H, H, R, C_6H_5, R (А); H, R, R, C_6H_5, R (Б)

$RC^{+}(C_6H_5)CH_2R$ В

$RCH(C_6H_5)CH_2C^{+}(CH_3)_2$ Г

$R = CH(CH_3)_2$

ему составу образующаяся при этом смесь в-в близка к продуктам сольволиза **Ia** и **Iб**, но резко отличается от продуктов сольволиза **IIa** и **IIб**. Значение $k_{эритро}/k_{трео}$ для каждой пары диастереоизомеров I, II и III составляет при АЦ 1,2, 1,8 и 6,4, а при Ф 1,2, 2,6 и 8,2; поэтому оба возможные превращения А и Б (соединение ионов друг с другом с образованием тозилата или обмен с р-рителем) проходят как в HCOOH, так и в CH_3COOH, примерно с одинаковыми относительными скоростями. Преимущественное сохранение конфигурации при простом сольволизе **Ia** и **Iб** объясняется

стерич. индукцией заместителей при бензильном карбониевом центре. Перегруппировка IIIа и IIIб в производные третичных спиртов и образование олефинов проходят через общие промежуточные карбониевые ионы: в случае образования оптически недеятельных олефинов и эфиров VI и XI через ион (В), а в случае оптически активных олефинов и эфиров V через ион (Г). Полученные результаты показывают, что при АЦ IIIб ион Г образуется значительно быстрее В, тогда как при АЦ IIIа оба иона возникают с примерно одинаковой скоростью. При Ф получены менее четкие результаты, так как образующиеся формиаты *трет*-спиртов и олефины в условиях р-ции переходят друг в друга. Предполагается, что различия в скоростях сольволиза IIIа и IIIб обусловлены в основном различной энергией исходных в-в и лишь в небольшой степени различными силами отталкивания цисоидных заместителей в переходном состоянии *трео*- и *эритро*-изомеров. Приведены константы следующих вновь синтезированных в-в: ацетат (+)-*трео*-2,5-диметил-4-фенилгексанола-3 [(+)-*трео*-XII], $n^{25}D$ 1,4868, $[\alpha]^{25}D$ +104,3°; (—)-*трео*-XII, $n^{25}D$ 1,4868, $[\alpha]^{25}D$ —104,4°, (+)-*эритро*-XII, т. пл. 45—46°, $[\alpha]^{25}D$ +85,7°; (—)-*эритро*-XII, т. пл. 45—46°, $[\alpha]^{25}D$ —85,7°. Гидролизом 3-метил-2-фенилбутиронитрила (KOH, 105°, 72 часа) получают 3-метил-2-фенилмасляную к-ту (XIII), выход 81%, т. пл. 60,5—62,5° (из пентана); хлорангидрид XIII (XIV) ($SOCl_2$, 20°, 10 час.), т. кип. 125°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,5050. Из XIV по Арндту — Эйстерту (CH_2N_2 в среде CH_2Cl_2, 0°, 1 час 15 мин., упаривают, продукт кипятят 1 час с Ag_2O в CH_3OH) синтезируют метиловый эфир 4-метил-3-фенилпентановой к-ты (XV, к-та), выход 89%, т. кип. 105—110° (т-ра бани)/2 *мм*, переходящий при омылении [KOH в $(CH_2OH)_2$, 130°, 38 час.] в XV, выход 63%, т. пл. 48,5—49,5° (из пентана); анилид XV, т. пл. 114,5—116° (из этилацетата). XV синтезируют также действием KCN на 3-метил-2-фенилбутил-1-*n*-бромбензолсульфонат. Из *рац*-XV через соль с хинином получают (+)-XV, т. пл. 44—45° (из пентана), $[\alpha]^{28}D$ +34,4° (*c* 3,3, хлф.). Действием CH_3MgJ на метиловый эфир XV (эфир, 20°, 10 час.; кипячение 1 час) синтезируют *рац*-V выход 93%, т. кип. 100° (т-ра бани)/1,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5021; 3,5-динитробензоат, т. пл. 89,5—90,5° (из эф.-пентана). В тех же условиях оптически активный метиловый эфир XV ($[\alpha]^{25}D$ +33,47°) дает (+)-V, $n^{25}D$ 1,5022, $[\alpha]^{25}D$ +2,68; 3,5-динитробензоат, т. пл. 89,5—90,5°, $[\alpha]^{25}D$ +15,01 (*c* 3,3; хлф.). Изовалерофенон добавляют к *изо*-$(CH_3)_2CHLi$ в пентане, перемешивают 10 час., неочищ. продукт р-ции обрабатывают $LiAlH_4$ и получают XI, выход 32%, т. кип. 115—117° (т-ра бани)/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5018; получить кристаллич. динитробензоат XI не удалось. К р-ру Na-фенилмалонового эфира в спирте добавляют (1,5 часа) *изо*-C_4H_9Br, кипятят 19 час., фракцию с т. кип. 165—167°/10 *мм* омыляют 40%-ным р-ром KOH (20 час.) и выделяют 4-метил-2-фенилпентановую к-ту (XVI), т. пл. 75,5—76,5° (из эф.-пентана). Р-цией метилового эфира XVI (т. кип. 110—115°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4882) с CH_3MgJ синтезируют VI, т. кип. 122—126° (т-ра бани)/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,5009; 3,5-динитробензоат VI, т. пл. 133,5—134,5°; ацетат VI, т. кип. 110—115° (т-ра бани)/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4850. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1958, 28624.

Л. Бергельсон

57305. Многочленные углеродные циклы. XVI. Ацетолиз 5,5-диметилциклононилового эфира *n*-толуолсульфокислоты. Бломквист, Мейнуолд (Many-membered carbon rings. XVI. Acetolysis of 5,5-dimethylcyclononanol tosylate. Blomquist A. T., Meinwald Yvonne C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 630—632 (англ.)

Измерена скорость ацетолиза циклононилового (I) и 5,5-диметилциклононилового (II) эфиров *n*-толуолсульфокислоты в безводн. CH_3COOH + избыток $(CH_3CO)_2O$ при 35°. I реагирует вдвое быстрее II. На основании сравнения продуктов р-ции с заведомыми образцами и анализа ИК-спектров олефиновой и ацетатной фракций установлено, что трансанулярная миграция CH_3-групп при ацетолизе, если она вообще имеет место, осуществляется менее чем на 5% (точность спектрального метода). Образующиеся олефины имеют преимущественно *цис*-строение. Для сравнения с продуктами ацетолиза синтезированы возможные продукты перегруппировки — 1,5-диметилциклононан (III) и 1,5-диметилциклононилацетат (IV). Циклизацией диметилового эфира δ-метилазелаиновой к-ты с последующим восстановлением полученного 5-метил-9-оксициклононанона (V) (выход 60%, т. кип. 75—76°/0,5 *мм*) действием Zn + HCl + CH_3COOH получен 5-метилциклононанон, выход 61%, т. кип. 99°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 167—168°. Последний с CH_3MgJ дает 1,5-диметилциклононанол (VI), выход 90%, т. кип. 78—80°/1,2—1,3 *мм*, т. пл. 35—48°, $n^{25}D$ 1,4763. VI ацилированием кетеном превращен в IV, выход 94%, т. кип. 62°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4607. 8 *г* IV при пиролизе (450°) и последующем гидрировании образовавшейся смеси олефинов (2,0077 *г*) над Pt (из PtO_2) дают 1,8 *г* III, т. кип. 118°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4586. Приведены ИК-спектры III, IV, продуктов пиролиза IV. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 57473.

А. Дулов

57306. Перегруппировка окисей циклогексена в присутствии эфирата бромистого магния. Накви, Хоруиц, Филлер (The rearrangement of cyclohexene oxides with magnesium bromide etherate. Naqvi Saiyid M., Horwitz Jerome P., Filler Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6283—6286 (англ.)

В присутствии эфирата $MgBr_2$ (I) при 0° окись циклогексена (II) превращается в *транс*-2-бромциклогексанол (III), окись 1-метилциклогексена (IV) — в 1-метилциклопентилальдегид (V), окись 1-этилциклогексена (VI) — в 1-этилциклопентилальдегид (VII). При 60°

XII XIII XIV XV

в результате перегруппировки образуются: из II смесь III и циклопентилальдегида (VIII); из IV смесь ацетилциклопентана (IX) и 2-метилциклогексанона (X); из VI 2-этилциклогексанон (XI). Во всех случаях, вероятно, образуется некоторое кол-во соответствующего производного III (потемнение продуктов р-ции, перегнанных немедленно после р-ции; отсутствие потемнения при перегонке через несколько недель). Обсуждаются возможные схемы механизма р-ций. Образование V, VII, VIII и IX можно объяснить течением р-ции через переходные состояния типа (XII) и (XIII). Образование X и XI может протекать по следующей схеме: $CH_3—C—CHO \xrightarrow{MgBr_2} CH_3—C—CH—\overset{+}{O}\overset{-}{MgBr_2}$ → $CH_3—C^+—CHOMgBr^-$ → $CH_3CHC{=}O + MgBr_2$. С точки зрения принципов конформационного анализа перегруппировка с сужением цикла возможна при конфигурации (XIV), когда участвующие центры (C_6, C_1, C_2 и Br) *транс*-копланарны. При строении типа (XV) возможно только образование производных III. Образование X и XI может произойти только из производных *цис*-III. К 0,5 моля порошка Mg в 400 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям 0,5 моля Br_2, кипятят 30 мин., при 0° прибавляют по каплям эфирный р-р II, IV или VI, через 30 мин. обрабатывают обычным образом. Получают (указаны исходное в-во, мол. от-

отношение с I, т-ра р-ции в °С, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): II, 1 : 1,1, 0, III, 63,8, 88—90/13, 1,5182; II, 1 : 2, 0, III, 73, —, —; II, 1 : 1,1, 60, III (VIII), 49,6 (40), —(41—42/18), —(1,4470); II, 1 : 2, 60, III (VIII), 39 (27), —, —; IV, 1 : 1,1, 0, V, 39, 31—33,5/10, 1,4560, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 153—154°; IV, 1 : 1,1, 60, IX (X), 10 (36), —, —; VI, 1 : 1,1, 0, VII, 20, 43,4—44/10 *мм*, 1,4664, ДНФГ, т. пл. 144—146°; VI, 1 : 1,1, 60, XI, 34,7, 65—66/15, 1,4534, ДНФГ, т. пл. 158—159°. Приведены $\lambda_{макс}$ ИК-спектров V, VII, VIII и XI. А. Гуревич

57307. **Реакции йодметилатов некоторых *экзо*-метиленциклогексадиенаминов с амидом натрия. О перегруппировке с орто-замещением. Хаусер, Ван-Инам** (Reactions of methiodides of certain *exo*-methylenecyclohexadiemeamines with sodium amide. Relation to ortho substitution rearrangement. Hauser Charles R., Van Eenam Donald N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6280—6283 (англ.)

Йодметилат (ИМ) *экз*-1-метилен-2,4,6-триметил-6-диметиламинометилциклогексадиена-2,4 (I основание) при обработке $NaNH_2$ в жидком NH_3 претерпевает перегруппировку, аналогичную описанной ранее (РЖХим, 1958, 43302), с образованием *экзо*-1,2,4,6-тетраметил-5-метилен-6-диметиламинометилциклогексадиена-1,3 (II). Предложен механизм р-ции (см. схему) через переходные состояния (III) и (IV). Глубокая фиолетовая окраска, возникающая при р-ции, может быть обусловлена образованием наряду с IV ионов (V) или (VI). При действии $NaNH_2$ на ИМ II образуется, очевидно, 1,2,4,5,6-пентаметил-3-метилен-6-диметиламинометилциклогексадиен-1,4 (VII), хотя строение VII и продуктов его превращения точно не доказано. Взаимодействием I и CH_3J в CH_3CN получен ИМ I, выход 99%, т. пл. 153—154° (разл.; из CH_3CN-эф.). К суспензии 0,33 моля $NaNH_2$ в 500 *мл* жидкого NH_3 за 5 мин. прибавляют 0,11 моля ИМ I, через 30 мин. прибавляют 0,25 моля NH_4Cl, затем 600 *мл* эфира, испаряя NH_3, нагревают до кипения, выход II 79%, т. кип. 61—61,5°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5232, и продукт термич. изомеризации (ТИ) II — β-изодурилэтилдиметиламин (VIII), выход 9%, т. кип. 88,5—89°/0,45 *мм*, $n^{25}D$ 1,5162. 0,082 моля II нагревают в течение 1 часа при т-ре ~ 150°, выход VIII 55%, пикрат, т. пл. 179,5—180° (из сп.); строение VIII подтверждено встречным синтезом. Из 2-бромизодурола получают β-изодурилэтанол (выход 62%, т. кип. 132—133°/3 *мм*, т. пл. 41—42°), затем β-изодурилэтилбромид (выход 52%, неочищ.) и, наконец, VIII (выход 67%, идентичен полученному при ТИ II). Неочищ. II (из 0,05 моля ИМ I) прибавляют к 125 *мл* 6 н. HCl, через 5 мин. извлекают эфиром $(CH_3)_5C_6H$, выход 71%, считая на ИМ I (или 91%, считая на II). К суспензии 0,31 моля $NaNH_2$ в 800 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,154 моля ИМ II (т. пл. 188—189°), через 1 час обрабатывают NH_4Cl и после обычной обработки получают VII, выход 73%, т. кип. 70—71°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5103; ИМ, т. пл. 220—225° (разл.; из CH_3CN-эф.). Р-р VII в CCl_4 обрабатывают при 0° Br_2 получают $[(CH_3)_2N^+{=}CH_2]Br^-$ (IX); после гидролиза IX и обработки р-ра C_6H_5NCS получают $C_6H_5NCSN(CH_3)_2$, выход 74%. К р-ру *н*-C_4H_9Li (из 0,23 моля Li и 0,1 моля *н*-C_4H_9Br в 150 *мл* эфира, при 0° прибавляют 0,075 моля VII в 100 *мл* эфира, через 15 мин. обрабатывают водой и получают $C_{19}H_{35}N$ (очевидно 1,2,4,5,6-пентаметил-3-*н*-амил-6-диметиламинометилциклогексадиен-1,4), выход 91%, т. кип. 89—90°/0,15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4915; ИМ, т. пл. 237—239° (из CH_3CN-эф.) А. Гуревич

57308. **Термическая и индуцируемая кислотой ароматизация экзометиленциклогексадиенамина в присутствии спиртов. О перегруппировке с ортозамещением. Хаусер, Ван-Инам** (Thermal and acid induced aromatizations of an exo-methylenecycloxadieneamine with alcohols. Relation to ortho substitution rearrangement. Hauser Charles R., Van Eenam Donald N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6277—6279 (англ.)

Обнаруженная ранее (см. РЖХим, 1958, 43302) термич. изомеризация 1-метилен-2,4,6-триметил-6-диметиламинометилциклогексадиена-2,4 (I) в β-мезитилэтилдиметиламин (II), а также индуцируемое к-той превращение I в изодурол (III) в присутствии спиртов и аминов протекают одновременно. Образование II увеличивается с уменьшением кислотности реагента и с повышением т-ры. Ароматизация с образованием III протекает, вероятно, через переходное состояние типа (IV), так как были обнаружены продукты гидролиза $ROCH_2N(CH_3)_2$, которые должны образоваться в этой р-ции. Механизм превращения I в III, очевидно, включает 1,3-сдвиг $(CH_3)_2NCH_2$-группы. 0,1 моля I в 250 *мл* р-рителя нагревают 24 часа, по охлаждении разбавляют водой, подкисляют 6 н. HCl и извлекают эфиром. После обычной обработки выделяют II и III (указаны р-ритель, т-ра р-ции в °С, выход II и III в %): C_2H_5OH, 78—80, 25, 71; *н*-$C_5H_{11}OH$, 78—80, 27, 66; *н*-$C_5H_{11}OH$, 136—137, 40, 54; $(CH_3)_3COH$, 78—80, 45, 51; $(C_2H_5)_3COH$, 78—80, 62, 31; $(C_2H_5)_3COH$, 136—137, 90, 5; $[(CH_3)_2CH]_2NH$, 78—80, 84, 11; C_6H_6, 78—80, 91, 0; C_6H_5OH, 180 (5 час.), 0, 93; CH_3COOH, 117 (5 час.), 0, 94; 1 моль/моль C_6H_5OH в C_6H_6, 78—80, 73, 22. К р-ру C_2H_5ONa (из 250 *мл* спирта и 0,1 моля Na) прибавляют 0,1 моля хлористого изодурилдиметиламмония, кипятят 12 час., после обычной обработки получают изодурилэтиловый эфир (V), выход 94%. V идентичен полученному из изодурилхлорида и C_2H_5ONa. А. Гуревич

57309. **Катализируемое основаниями элиминирование и ароматизация циклогексадиенамина и его йодметилата. Хаусер, Ван-Инам** (Base-catalyzed elimination and aromatization of a cyclohexadieneamine and its methiodide. Hauser Charles R., Van Eenam Donald N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6274—6277 (англ.)

Структурно-изомерные 1-*н*-амил-2,4,6-триметил-6-диметиламинометилциклогексадиены-2,4 и -1,3 (I и II) в присутствии каталитич. кол-в KNH_2 (III) или *н*-$C_5H_{11}OK$ (IV) при высокой т-ре (140°) превращаются в *н*-амилмезитилен (V). Ароматизация осуществляется очевидно через образование карбаниона (VI) (желтая окраска) с последующим отщеплением $CH_2{-}N(CH_3)_2$ (VII). Образование V происходит достаточно полно при низких т-рах в присутствии C_4H_9Li (РЖХим, 1958, 43302) и идет медленно в присутствии III и IV. Выделяющийся при р-ции VII является более сильным

основанием, чем III и IV и очевидно ионизует I и II в VI и NH_3 в NH_2^-; конечным продуктом р-ции является $(CH_3)_3N$. Аналогичная ароматизация смеси йодметилатов I и II (IX и X), т. пл. 205—206° (из абс. сп.), протекает значительно легче (в присутствии KNH_2 даже в жидком NH_3) и очевидно осуществляется через образование карбаниона (XI). К р-ру 0,008 моля III в жидком NH_3 прибавляют 0,04 моля смеси I и II (см. ссылку выше) в 25 *мл* абс. эфира, через 10 мин. прибавляют постепенно 250 *мл* абс. ксилола, испаряя NH_3 и эфир, нагревают 6 час. при кипении (140°) в токе N_2, после обычной обработки выделяют V, выход 93%, и VIII (в виде йодметилата), выход 91%. К р-ру 0,12 моля III в 200 *мл* жидкого NH_3 прибавляют по каплям 250 *мл* абс. $C_5H_{11}OH$, нагревают до кипения, прибавляют по каплям 0,04 моля смеси I и II, кипятят 12 час., выход V 93%. Аналогично с C_2H_5ONa в кипящем спирте получают через 24 часа V, выход 5%. К р-ру 0,25 моля III в 600 *мл* жидкого NH_3 за 2 мин. прибавляют 0,125 моля смеси IX и X, через 8 мин. замещают NH_3 эфиром, получают V, выход 89%, и пикрат тетраметиламмония, выход 88%. А. Гуревич

57310. Изучение ионного обмена при реакциях переуанилирования. I. Перегруппировка S, 2-аминоэтилизотиомочевины в 2-меркаптогуанидин и 2-аминотиазолин. Хим, Шапира, Доэрти (Ion exchange studies of transguanylation reactions. I. Rearrangement of S, 2-aminoethylisothiourea to 2-mercaptoethylguanidine and 2-aminothiazoline. Khym Joseph X., Shapira Raymond, Doherty David G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5663—5666 (англ.)

С помощью колич. и ионообменной хроматографии изучен механизм перегруппировки S-(2-аминоэтил)-изотиомочевины $NH_2CH_2CH_2SC(=NH)NH_2$ (I) при различных значениях pH. Важность изучения солей аминоалкилизотиомочевины объясняется их защитными свойствами при высоких дозах радиоактивного облучения теплокровных. Как алкиламино-, так и гуаниламиногруппы I в сильно кислой среде имеют положительный заряд, что исключает их внутримолекулярное взаимодействие. При увеличении pH протон алкиламиногруппы переходит к гуаниламинокарбониевому иону с образованием нестойкого циклич. продукта $(NH_2)_2CNHCH_2CH_2S$ (II), который при pH 2,5—3,5 отщепляет NH_3 с образованием 2-аминотиазолина $NH_2C{=}NCH_2CH_2S$ (III). Этот процесс заканчивается через 5 дней. При pH 4,5, наряду с образованием NH_3 и III, происходит разрыв цикла II с получением большого кол-ва 2-меркаптоэтилгуанидина $NH_2C(=NH)NHCH_2CH_2SH$ (IV), являющегося сильным основанием. При повышении pH до 7 уже через 10 мин. получен с высоким выходом IV в качестве единственного продукта; к концу 12 дней, наряду с IV, образуется небольшое кол-во гуанидиноэтилдисульфида $NH_2C(=NH)NHCH_2CH_2SSCH_2CH_2NHC(=NH)NH_2$ (V) в результате частичного окисления IV. Те же результаты получены при прибавлении 1 *экв* NaOH к свежеприготовленному р-ру дибромгидрата I в воде. IV был также получен совместно с дициандиамидом $NH_2C(=NH)NHCN$ (VI) щел. гидролизом гуанидиноэтилизотиомочевины. При pH 12, наряду с IV, образуется 2-меркаптоэтиламин $NH_2CH_2CH_2SH$ (VII), но даже в избытке 2 н. NaOH р-ция внутримолекулярного трансгуанилирования конкурирует с нормальным гидролизом: IV и VII получаются почти в равных кол-вах. Приведены кривые соотношений продуктов превращения I при различных pH в зависимости от длительности р-ции. Из продуктов превращения I в р-рах соответствующим pH выделен флавианат IV, выход 80%, т. пл. 170—173° (из воды или сп.), и флавианат III, выход 87%, т. пл. 248—250° (из воды). В. Райгородская

57311. Исследования в области четвертичных аммониевых соединений. Сообщение IX. К вопросу о стивенсовской перегруппировке аммониевых соединений. Инджикян М. Г., Бабаян А. Т., Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Кимиакан гитутюннери сериа, Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 6, 411—419 (рез. арм.)

При упаривании спирт. р-ра гидроокиси диметилдибензиламмония (I) при 100° I претерпевает перегруппировку Стивенса (ПС) с образованием диметил-α,β-дифенилдиэтиламина (II). II получен также из хлористого диметилдибензиламмония (III), избытка порошка KOH и небольшого кол-ва CH_3OH при ~ 20°, выход II 84,4%. Порядок ПС зависит от строения четвертичной соли и среды. ПС протекает в две стадии: сначала под действием OH^- из III образуется ион $(CH_3)_2N^+$-$(CHC_6H_5)CH_2C_6H_5$, который затем перегруппировывается в II. Первая стадия р-ции протекает по второму порядку, вторая — по первому порядку. У III, обладающего сравнительно мало подвижными α-водородными атомами, первая более медленно протекающая стадия определяет суммарный порядок р-ции. У бромистого диметилфенацилбензиламмония с его подвижными α-водородными атомами ПС протекает по первому порядку. В результате ПС в присутствии анилина получен II и аддукт $C_{22}H_{27}N_2Cl$, т. пл. 124°. Фенолят и ацетилацетонат диметилдибензиламмония не подвергаются ПС в условиях, описанных для I. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 46590. В. Райгородская

57312. Реакции фенилирования посредством солей дифенилбромония и дифенилхлорония. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 996—999

Усовершенствован метод получения солей $(C_6H_5)_2Cl^+$ (I) и $(C_6H_5)_2Br^+$ (II) и исследованы некоторые р-ции фенилирования при помощи солей I, II и $(C_6H_5)_2J^+$ (III). Фенилирование может протекать как по гомолитич., так и по гетеролитич. механизму. Гомолитически фенилируются Hg и Tl, однако Hg фенилируется (образуя C_6H_5HgCl) только галогенидами I, II и III, но не их борофторидами, соль же $(C_6H_5)_2Tl^+$ образуется только с борофторидами. Такое поведение Hg и Tl аналогично их поведению в р-циях с солями диазониев (РЖХим, 1957, 71473). Авторы не исключают, однако, возможности объяснения изложенных фактов гетеролитич. распадом ониевых соединений с последующим восстановлением $C_6H_5^+$ в $C_6H_5\cdot$; по гетеролитич. механизму галоидиды I, II и III реагируют с содержащими воду р-рами $NaNO_2$ (с образованием $C_6H_5NO_2$), KCN (с образованием C_6H_5CN), NaN_3 (с образованием $C_6H_5N_3$) и $(C_2H_5)_2NH$ [с образованием $C_6H_5N(C_2H_5)_2$]. Борофториды, особенно склонные к гетеролитич. распаду, уже не требуют воды в качестве среды р-ции и дают, напр. с пиридином, с выходом 85% борофторид N-фенилпиридиния. К 100 *мл* C_6H_5Br при 80—90° за 1 час прибавляют р-р 10,8 *г* $C_6H_5N_2BF_4$ в 300 *мл* ацетона, который во время опыта отгоняется, нагревают еще 30 мин. и извлекают водой. Из водн. вытяжки выделяют 1,7 *г* борофторида II [т. разл. 120—121° (из абс. сп.)] и 10,2 *г* йодида II. Общий выход солей II 6,6%. Аналогично получают соли I, общий выход 3,3%; выделены в виде борофторида I, выход 1%, т. разл. 109,5—110°, и в виде $[(C_6H_5)_2Cl]HgJ_3$. Йодид I имеет т. разл. 56—57,5° (из CH_3OH при низких т-рах). В. Белинов

57313. Исследование механизма алкилирования спиртов йодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием. Курсанов Д. Н., Витт С. В., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 607—609

Изучено алкилирование метилового (I), этилового

(II) и *н*-бутилового спирта (III) оптически активным иодистым N-триметил-α-фенэтиламмонием (IV). Показано, что образующиеся при этом α-фенэтилалкильные эфиры оптич. активностью не обладают. Высказано предположение, что алкилирование IV спиртов идет по асинхронному механизму, включающему промежуточное образование иона $C_6H_5C^+HCH_3$ (V): $[C_6H_5C^*H(CH_3)N^+(CH_3)_3]J^-$ $IV \rightarrow V \xrightarrow[-H^+]{HOR} C_6H_5C^*H(OR)CH_3$. 156 *г* *l*-яблочнокислого *d*-α-фенэтиламина, 180 *мл* 85%-ной HCOOH и 175 *мл* 30%-ного CH_2O нагревают 10 час. при 95%, добавляют 75 *мл* конц. HCl, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают, перегоняют с паром. Дистиллят обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ и щелочью, *d*-N-диметил-α-фенэтиламин (*d*-VI) экстрагируют бензолом и перегоняют. Выход 81%, $n^{20}D$ 1,5022—1,5024, d_4^{20} 0,9027—0,9030; $[\alpha]^{23}D$ +70,8—71,6° (без р-рителя). *d*-VI получают из *d*-VI и CH_3J, т. пл. 157—157,5°, $[\alpha]^{20}D$ +12,3° (*c* 8,8; вода), *d*-IV при нагревании с I (136°,5 час.) дает *dl*-$C_6H_5CH(OCH_3)CH_3$, т. кип. 68,5—69,5°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4951. *d*-IV при нагревании с II (11 час. при 136°) образует *dl*-$C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_3$ (т. кип. 60,5—61,0/8 *мм*). При взаимодействии *l*-IV и III (5,5 час., 125°) образуется *dl*-$C_6H_5CH(OC_4H_9)CH_3$, т. кип. 90,5—91,0°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4812, d_4^{20} 0,902.

С. Витт

57314. **Изучение механизма некоторых реакций методом водородного обмена. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Витт С. В., Парнес З. Н.,** Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 242—244. Дискус., 274—280

См. РЖХим, 1957, 11574, 63390; 1958, 14311, 14312. Показано также, что димеризация 1-метилциклогексена-1 под влиянием дейтерофосфорной к-ты протекает через стадию образования иона карбония. М. Вольпин

57315. **Изучение механизма реакций замещения у углеродного атома на ртутноорганических объектах. Реутов О. А.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 4, 223—236

Обзор. Библ. 18 назв.

57316. **Каталитическое действие некоторых солей металлов на переэтерификацию. Бернер, Оберг** (The catalytic effect of certain metal salts on transesterifications. Berner Endre, Aaberg Erik), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B53 — B55 (англ.)

Изучено каталитич. действие металлич. солей органич. к-т (0,01 *экв*) на переэтерификацию борнилацетата (I) (1 моль I в 100 молях безводн. CH_3OH, 96 час., 100°). Соли сильных минер. к-т каталитич. действия не оказывают. Приведены соль и процент переэтерификации I: ацетат Cd (II), 97,3; бензоат Cd (III), 95; цианид Cd, 51,2; нитрат Cd, 5,1; ацетат Pb, 96,3; бензоат Pb (IV), 95,8; ацетилацетонат Pb, 92,8; нитрат Pb, 10; ацетат Tl, 81; нитрат Tl, 1,8; бензоат Zn, 76; ацетат Zn, 52,8; нитрат Zn, 10; ацетат Ca, 46,3; нитрат Ca, 1,8. При р-ции с II образуется кристаллич. $CH_3COOCdOCH_3$ (V) по схеме: $II + CH_3OH \rightleftarrows V + CH_3COOH$ (VI). V как алкоголят является типичным катализатором р-ций переэтерификации. Вероятно соли сильных к-т в р-ре CH_3OH находятся в виде сольватированных ионов, мало способных к образованию соединений типа V, а образование свободной к-ты сдвигает равновесие влево. При нагревании нескольких граммов II с 50 *мл* CH_3OH (100°) получены кристаллы V и VI. Предложена схема р-ции переэтерификации I (CH_3COOR): $I + V \rightleftarrows CH_3C(OCH_3)(OR)OCdOCOCH_3 \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + CH_3COOCdOR$ (VII); $VII + VI \rightleftarrows II + ROH$. В присутствии чистого V процент переэтерификации выше (78,8), чем в присутствии V + 1 моль VI (61,8). Аналогично V из III получен кристаллич. $C_6H_5COOCdOCH_3$; IV в этих условиях дает $C_6H_5COOPbOH + C_6H_5COOCH_3$. Промежуточное положение занимают соли Ca, которые образуют как метокси-, так и основные соли. См. Berner E., Ber., 1938, 71, 2015, 2052. В. Райгородская

57317. **Этерификация, катализируемая ионитами. II. Фодор, Хайош** (Ioncserélőkkel katalizált észterezés. II. Fodor József, Hajós Zoltán), Magyar tud. adak. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3—4, 299—312 (венг.)

Изучалась скорость р-ции образования дибутилфталата из фталевого ангидрида и *н*-бутанола в зависимости от конц-ии и кол-ва ионообменной смолы и H_2SO_4 как катализаторов. Образование моноэфира завершается через 5—10 мин. Образованию диэфира при малых кол-вах катализатора предшествует «индукционный период». Авторы связывают это явление с изменением степени ассоциации (СА) спирта во время р-ции. Обсуждаются работы Бермана и сотр. (Berman S. и др., Industr. and Engng Chem., 1948, 40, 1312) и отвергается предложенный ими механизм процесса. Показано, что скорость р-ции получения диметилфталата сильно растет с повышением т-ры, что, по-видимому, вызвано уменьшением СА спирта. При относительно низкой т-ре (60°) диэфир почти не образуется. Для выяснения зависимости скорости этерификации от СА опыты велись с метиловым, этиловым, *н*-пропиловым и *н*-бутиловым спиртами при постоянной т-ре, не зависящей от т-ры кипения последних. Найдено, что для спиртов с четным числом атомов углерода скорость этерификации $C_2 < C_4$, с нечетным $C_3 < C_1$. Предыдущее сообщение см. Csűrös Z и др., Acta Chim. Hung., 1952, 2, 45.

С. Розенфельд

57318. **Применение фотометрического метода для изучения и производственного контроля реакции конденсации *n*-нитрозофенола с *о*-толуидином с целью получения *о*-метилиндоанилина. Сунь Линсянь, Сунь Люй-хоу, Цзоу Жэнь-цзюнь,** Хуагун сюэбао, Chem. Ind. and Engng, 1957, № 1, 73—82; 89—90 (кит.; рез. англ.)

Фотометрически изучена кинетика р-ции конденсации *о*-толуидина и *n*-нитрозофенола (I) в *о*-метилиндоанилин (II). В 82%-ной H_2SO_4 получены характеристич. абсорбционные кривые для I и II. Для II $\lambda_{макс}$ 574 *мμ* и (ε_{574}^{II} 2,44·10⁴), I в этой области не поглощает; $\lambda_{макс}$ 428 *мμ*, ε_{428}^{II} 2,27·10³, а ε_{428}^{I} 5,4·10³. Определены константа скорости *k* и энергия активации *E* р-ции, а также изучено изменение *k* с конц-ией H_2SO_4. Найденные значения *E* и *k* хорошо совпадают с литературными данными. Установлено, что кол-во II в течение р-ции проходит через максимум, а затем начинает снижаться, что может быть использовано в производстве.

А. Слинкин

57319. **Механизм образования и спектрографическое изучение изоксилитонов. Виман, Ти-Туань Са-лэ, Конья** (Mécanisme de formation et étude spectrographique des isoxylitones. Wiemann Joseph, Thi Thuan Sa-Le, Conia Jean-Marie), Bull. Soc. chim., France, 1957, № 7, 908—912 (франц.)

Предложен механизм образования изоксилитонов при конденсации ацетона. Образовавшаяся в первой стадии конденсации молекула окиси мезитила (I) под влиянием иона *трет*-амилата ионизируется в $[(CH_3)_2C = CHC(=O) = CH_2]^-$ и в таком виде атакует карбонил второй молекулы I. Происходит кетолизация с образованием $(CH_3)_2C = CHC(O^-)(CH_3)CH_2COCH = C(CH_3)_2$, который в кислой среде дегидратируется в $CH_2 = C(CH_3)-CH = C(CH_3)CH = C(OH)CH = C(CH_3)_2$. Последнее соединение в результате внутримолекулярного диенового синтеза дает изоксилитон *II* $(CH_3)_2C = CC(CH_3) = CHCOCH_2C(CH_3)_2$ (II). Для р-ции конденсации в при-

сутствии безводн. окисей представлена следующая схема: BaO, CaO и другие окиси с гетерополярным строением поляризуют карбонил I, экранируют соседнюю с ним группу CH_3; р-ция кетолизации происходит за счет наиболее удаленной CH_3-группы, активированной эффектом винилогии: $CH_3C(=O)CH = C(CH_3)_2 + {}^-CH_2C(CH_3) = CHCOCH_3 \rightarrow (CH_3)_2C = CHC(O^-)(CH_3)$-$CH_2C(CH_3) = CHCOCH_3 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C = CHC(CH_3) = CHC$-$(CH_3) = CHCOCH_3$, последний в результате внутримолекулярного диенового синтеза, сопровождающегося изомеризацией, превращается в изоксилитон *I* $CH_3C = CHC(CH_3) = C(COCH_3)C(CH_3)_2CH_2$ (III). Изоксилитон *III* $(CH_3)_2C = CHC = CHCOCH_2C(CH_3)_2CH_2$ (IV) получается при р-ции Михаэля между фороном и $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ с последующей дегидратацией, декарбоксилированием и циклизацией δ-дикетона. Образующийся в этих р-циях ацетон получается в результате атаки β-углеродного атома α, β-непредельного кетона нуклеофильным реагентом. Если последним является OH^--группа, то образуется β-кетол (в данном случае диацетоновый спирт), который распадается на 2 молекулы ацетона. Ионы *трет*-амил-O^- вследствие большего объема в этом отношении менее эффективны и поэтому при р-ции с ними выход ацетона меньше. Изучение ИК-спектров и спектров комб. расс. **II — IV** показывает, что они все обладают конъюгированной системой —C= = C — C = C — C = O и OH-группой. Рассмотрены УФ-спектры **II — IV**. В **III** плоскостное расположение конъюгированной системы затруднено вследствие взаимодействия метильного радикала ацетильной группы с гем-диметильной группой (в *S-цис*-форме) или с изолированной CH_3- группой (в *S-транс*-форме). У **II** пространственные препятствия вызывают трансоидность расположения изопропилиденового радикала. Малая интенсивность поглощения диеновой системы в **IV** говорит в пользу *S-цис*-конфигурации. В. Райгородская

57320. Катализируемая кислотами диссоциация ***бис*****-9-антральдегида. Грин, Окампо, Каминский** (The acid-catalyzed dissociation of *bis*-9-anthraldehyde. Greene Frederick D., Ocampo Santiago Robledo, Kaminski Louis A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5957—5962 (англ.)

Фотодимер 9-антральдегида (I) — *бис*-9-антральдегид (II) в р-ре C_6H_6 в присутствии к-т диссоциирует на исходный I. Скорость диссоциации зависит от силы к-ты и уменьшается в ряду (приводится относительная скорость при 25° и фиксированной конц-ии к-ты): CF_3COOH (III), 10^5; CCl_3COOH (IV), 10^4; $CHCl_2COOH$ (V), 10^2; $CH_2ClCOOH$ (VI), 0,45. Изучено также влияние фенилпропиоловой и α-хлораллокоричной к-т (при 45°). Р-ция II → I имеет первый порядок по отношению к конц-ии II. Порядок р-ции по отношению к конц-ии к-ты зависит от силы к-ты и изменяется в последовательности: III, 2,44; **IV**, 2,06; **V**, 1,96; **VI**, 1,47. Введение в реакционную смесь небольших кол-в воды уменьшает скорость диссоциации. Изотопный эффект, установленный сравнением **V** с $CHCl_2COOD$ (k_{CH}/k_{CD} равен 1,1. Предположено, что процесс диссоциации включает следующие стадии (A — анион к-ты): $II + HA \rightleftharpoons II \cdot HA$; $II \cdot HA + HA \rightleftharpoons AH^{\delta-}....O{=}CHRCH^{\delta+}{=}O...HA^{\delta+}$ (VII), где O=CHRCH=O есть **II**; **VII** → 2 **I** · HA (медленная стадия). Распад комплекса **VII**, образующегося на второй стадии р-ции, сопровождается последовательным или одновременным разрывом 9,9′- и 10,10′-связей. Ю. Сорокин

57321. Реакция ароматических соединений с производными третичных кислот. Часть X. Отщепление окиси углерода от некоторых высокоалкилированных ацетилхлоридов. Гранди, Сюй Вэй-хуа, Ротстейн (The reaction between aromatic compounds and derivatives of tertiary acids. Part X. Elimination of carbon monoxide from some highly alkylated acetyl chlorides. Grundy Michael E., Hsü Wei-Hwa, Rothstein Eugene), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 581—586 (англ.)

Относительные скорости разложения различно алкилированных ацетилхлоридов RR′R″COCl при действии $AlCl_3$ в C_6H_6 возрастают в соответствии с силой индуктивного эффекта замещающих алкильных групп R (указаны R, R′, R″, относительные скорости): $(CH_3)_3$, 1; C_2H_5, $(CH_3)_2$, 3,8; $(C_2H_5)_2$, CH_3, 19,3; $(C_2H_5)_3$, 73,3; C_4H_9, $(CH_3)_3CCH_2$, CH_3, 322. Стадией, определяющей скорость р-ции, является отщепление Cl, и главным влияющим здесь фактором, вероятно, является индуктивный эффект. Во 2-й стадии р-ции в среде бензола происходит быстрое отщепление CO и образование углеводорода, в среде более реакционноспособного анизола образуется кетон: $RCOCl + AlCl_3 \rightarrow RC(=O)\cdots Cl\cdots AlCl_3$ (A) $\rightarrow R\cdots C^{\delta+}(=O)\cdots AlCl_4^- \rightarrow CO + R^+ + AlCl_4^-$; или $A \rightarrow CH_3OC_6H_4\cdots C^+(=O)(R)\cdots AlCl_4^- \rightarrow RCOC_6H_4OCH_3 + AlCl_3 + Cl^-$. Показано, что анизол не влияет на скорость элиминирования CO и, возможно, что отношение получающихся кол-в кетона и углеводорода зависит от стерич. факторов. Р-цией 3-окси-3-метилпентана с HCl получен 3-хлор-3-метилпентан, выход 83%, т. кип. 37°/140 *мм*, который через Mg-органич. соединения действием CO_2 превращен в 3-метилпентанкарбоновую к-ту, выход 40%, т. кип. 108°/13 *мм*. Восстановлением диэтилацетоксиуксусного эфира на скелетном Ni получен этиловый эфир α,α-диэтил-β-оксимасляной к-ты, выход 66%, т. кип. 97°/9 *мм*, который обработкой P_2O_5 в C_6H_6 превращен в этиловый эфир диэтилвинилуксусной к-ты, выход 71%, т. кип. 76°/16 *мм*. Гидрированием последнего на скелетном Ni получен этиловый эфир триэтилуксусной к-ты, выход 89%, т. кип. 119°/14 *мм*; хлорангидрид, выход 87%, т. кип. 62°/12 *мм*. Часть IX см. РЖХим, 1957, 47809. А. Курсанова

57322. О механизме дегидратации γ-гликолей. V. Изучение свойств и превращений ацетиленового γ-гликоля-3-метилгексин-1-диола-3,6. Фаворская Т. А., Сергиевская О. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 87—94

Синтезированы 3-метилгексин-1-диол-3,6 (I) и 3-метил-6-метоксигексин-1-ол-3 (II). I и II в обычных условиях не реагируют с аммиачным р-ром Ag_2O, а при кипячении дают Ag-производные, не растворимые в HNO_3; в сухом состоянии взрывают. I при нагревании с р-ром KOH разлагается на исходный $CH_3CO(CH_2)_3OH$ (III) и C_2H_2; I при гидрировании над Pt дает 3-метилгександиол-3,6. Гидрированием, озонированием, окислением и спектрами комб. расс. доказано наличие в I и II тройной связи. I и II при гидратации дают карбонильные соединения, которые не реагируют ни с семикарбазидом, ни с 2,4-динитрофенилгидразином. Наличие CO-группы в них установлено с помощью УФ-спектров. Конденсацией III с C_2H_2 (Фаворская А. Е., Ж. общ. химии, 1941, 11, 1111) получен I, выход 30—40%, т. кип. 136,5°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4718, d_4^{20} 1,0220. К р-ру 1 *г* HgO в 3,3 *мл* конц. H_2SO_4 и 100 *мл* воды приливают по каплям 23 *г* I в 25 *мл* воды, нагревают 1 час при 80°, с паром отгоняют 1 *г* кетоспирта вероятного строения $HOCH_2CH_2CH = C(CH_3)COCH_3$ или $HO(CH_2)_3C(=CH_2)COCH_3$; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) состава $C_{13}H_{16}O_5N_4$, т. пл. 128—130°. Из остатка эфиром извлекают 18 *г* $HO(CH_2)_3C(OH)(CH_3)COCH_3$, т. пл. 84—85°; при стоянии с 2,4-динитрофенилгидр-

...ацином 12 час. дает ДНФГ состава $C_{13}H_{16}O_5N_4$, т. пл. 108—109°. 34 *г* III в 40 *мл* 40%-ного KOH перемешивают с 46 *г* $(CH_3)_2SO_4$ при 70—90°, смесь нагревают 1—2 часа при 40—50°, выход $CH_3CO(CH_2)_3OCH_3$ (IV) 40%, т. кип. 152—155°, $n^{20}D$ 1,4147, d_4^{20} 0,9228, ДНФГ, т. пл. 64° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 124° (из сп.). Аналогично I из IV получен II, выход 85%, т. кип. 102—102,5°/19 *мм*, 192—194°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4494, d_4^{20} 0,9474. При гидратации II получен 3-метил-6-метоксигексанон-2-ол-3, т. кип. 107—109°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4360, d_4^{20} 0,9913. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 76980.

И. Цветкова

57323. **Реакции этильных радикалов. II. Присоединение к непредельным углеводородам. Джеймс, Стиси** (Reactions of the ethyl radical. II. Addition to unsaturated hydrocarbons. James D. G. L., Steacie E. W. R.), Proc. Roy. Soc., 1958, **A244, № 1238**, 297—311 (англ.)

Изучена кинетика р-ции присоединения $C_2H_5\cdot$ к олефинам в газовой фазе. C_2H_5-радикалы получались фотолизом диэтилкетона (I). Константа скорости р-ции $C_2H_5\cdot$ + олефин → $C_2H_5\cdot$олефин (1) k_1 определялась из ур-ния $k_1 / k_2^{1/2} = (1 - M \cdot R_{CO}) / [I] \cdot R_{C_4H_{10}}^{1/2}$, где R_{CO} и $R_{C_4H_{10}}$ скорости образования CO и C_4H_{10} соответственно, k_2 — константа скорости рекомбинации этильных радикалов и $M = (R_{C_2H_4} + R_{C_4H_{10}}) / R_{CO}$ определяется при фотолизе одного I в тех же условиях, при которых производится определение отношения $k_1 / k_2^{1/2}$. Найдено, что $M = 0{,}997 \pm 0{,}03$ в изученном интервале т-р и интенсивностей света. Р-ция $C_2H_5\cdot + R\dot{C}HCH = CH_2 \rightarrow C_2H_6 + RCH = C = CH_2$ (или $\rightarrow C_2H_4 + RCH_2CH = CH_2$) практически не идет в условиях опытов, так как в опытах при 150° с *н*-гептаном $M = 1{,}00 \pm 0{,}03$ и в опытах с циклогексаном и *транс*-октеном-4, у которых скорость присоединения $C_2H_5\cdot$ очень мала по сравнению со скоростью отрыва H при разных глубинах и т-рах значение M оставалось в пределах 0,987—1,055. Определено $k_1/k_2^{1/2}$ (в скобках приводятся значения $13 + \lg \cdot A_1/A_2^{1/2}$, где A в *см*³ *моль*⁻¹ *сек*⁻¹, и E в *ккал / моль*) для гептина-1, 6,0 ± 0,2, 8,8 ± 0,4; гептена-1, 5,2 ± 0,1 7,0 ± 0,4; октена-1, 5,0 ± 0,2, 6,7 ± 0,3; гексена-1, 5,0 ± 0,3, 6,8 ± 0,5; 2,4,4-триметилпентена-1, 4,7 ± 0,6, 5,7 ± 0,9; 2,3,3-триметилбутена-1, 4,3 ± 0,5, 5,6 ± 0,8. Для этих соединений вычислены стерич. факторы P_1 р-ции (1), $P_1 \cdot 10^4$ равен (в том же порядке) 4,3; 5,7; 3,9; 4,2; 2,0; 0,7. Дается колич. объяснение катализа радикалами полимеризации гептена-1 и гептина-1. Сопоставлены литературные данные о влиянии олефинов на скорость присоединения радикалов. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 53704.

В. Антоновский

57324. **Радикальное и ионное алкилирование ароматического ядра. VI. Реакции дифенилхлорметана с толуолом и бензолом. Мелькановицкая С. Г., Цукерваник И. П.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 11—15

При р-ции дифенилхлорметана (I) с толуолом (II) в присутствии 0,1 *экв* Cu (115—140°) получен *п*-бензгидрилтолуол (III) (54%) и примесь орто-изомера тетрафенилэтана (IV) и дифенилметана (V). Ввести бензгидрильный остаток в молекулу C_6H_6 при аналогичных условиях не удалось; при повышении т-ры до 200° образуется с ничтожным выходом трифенилметан. Нагреванием I с 1 *экв* Cu в C_6H_6 получено 67,5% IV. Установлено, что CuCl и HCl в этих р-циях катализаторами не являются. Сделан вывод, что в р-ции разложения в присутствии Cu свободные радикалы не участвуют: при этом происходит гомолитич. перераспределение связей внутри реакционного комплекса, в образовании которого участвует катализатор. Термич. распад I без р-рителя или в C_6H_6 при 300—305° приводит к образованию 89—92% тетрафенилэтилена (VI) и HCl. В II и циклогексане выход VI 47 и 56%; выход V 40 и 38,5% соответственно. При 250° распад I в р-ре II приводит к образованию VI и IV. Термич. распад I протекает по радикальному механизму: I → $(C_6H_5)_2CH\cdot$ (VII) + Cl; 2 VII → $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2$; 4 VII → $2(C_6H_5)_2CH_2$ V + $(C_6H_5)_2CH{=}CH(C_6H_5)_2$ VI. В отсутствие р-рителя и в C_6H_6 атом Cl дегидрирует V до VII, который далее превращается в VI. В р-рителях с более подвижными атомами H дегидрированию подвергается р-ритель. Присутствие V при распаде I на выход VI (86,4%) не влияет. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 21335.

В. Райгородская

57325. **Образование свободных радикалов при приготовлении магнийорганических соединений в углеводородных растворителях. Брейс-Смит, Кокс** (Formation of free radicals during the preparation of organomagnesium compounds in a hydrocarbon solvent Bryce-Smith D., Cox G. F.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1050—1053 (англ.)

Показано, что при нагревании *н*-бутилхлорида и *н*-бутилйодида (I) с Mg в изопропилбензоле (II) образуются свободные *н*-бутильные радикалы (БР) по р-ции $R_2Mg + 2RHal \rightarrow 4R\cdot + MgHal_2$, аналогичной р-ции со щел. металлами (РЖХим, 1957, 11597). При этом выделяются бутан, бутилен и образуется $C_6H_5C(CH_3)_2C(CH_3)_2C_6H_5$. I образует с Mg такое же кол-во БР, как и с Li. При проведении р-ции I с 3,5 *экв* Mg после нагревания (2 часа) образуется 85,5% $(н\text{-}C_4H_9)_2Mg$ (III). II как р-ритель способствует образованию магнийорганич. соединений. III в II с CO_2 дает *н*-валериановую к-ту (выход 29%) и с хлортрифенилсиланом образует после 95 мин. кипячения и последующего разложения *н*-бутилтрифенилсилан, выход 85,5%, т. пл. 86°.

В. Антоновский

57326. **Механизм реакций Зандмейера и Меервейна. Коти** (The mechanism of the Sandmeyer and Meerwein reactions. Kochi Jay K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2942—2948 (англ.)

Целью работы является доказательство того, что диазониевые соли как в р-ции Зандмейера (РЗ), так и в р-ции Меервейна (РМ), распадаются с образованием арильных радикалов, которые либо реагируют с галогенидами металлов, напр., $Ar\cdot + CuCl_2 \rightarrow ArCl + CuCl$ (РЗ), либо с олефинами $Ar\cdot + {>}C{=}C{<} \rightarrow Ar-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot$. Образование арильных радикалов при катализируемом CuCl разложении солей диазония подтверждается образованием *п*-нитройодбензола при разложении хлористого *п*-нитробензолдиазония (I) в присутствии йода, образованием *п*-нитрофенола при обработке бисульфата *п*-нитробензолдиазония (II) CuCl в присутствии кислорода и ограниченного кол-ва Cl^- (по р-ции $Ar\cdot + O_2 \rightarrow ArO_2\cdot \xrightarrow{Cu^+} ArOH$). Показано, что галоидные металлы обрывают реакционные цепи, так при разложении N-нитрозо-*п*-нитроацетанилида в ацетоне в присутствии $FeCl_3$ образуется *п*-нитрохлорбензол (выход 84%). В присутствии олефина ароматич. радикалы, образующиеся при разложении ароматич. диазониевых солей под действием CuCl, присоединяются к двойной связи, затем следует присоединение атома хлора к вновь образовавшемуся радикалу или окисление последнего до карбоний-иона. Наличие обоих этих конкурирующих процессов подтверждается образованием смеси α-хлор-*п*′-нитродибензила и *п*-нитростильбена при р-ции *п*-нитрофенильных радикалов со стиролом (III), хотя р-ция $C_6H_5\cdot$ с III дает исключительно α-хлордибензил (IV). Из того, что при разложении бисульфата II в водно-ацетоновом р-ре, содержащем III и CuCl, т. е. при ограниченном кол-ве Cl^-,

образуется 21% *п*-нитросильбена, а в присутствии избытка Cl^- только 9%, делается вывод, что прямой перенос галоида происходит с участием иона металла, содержащего высший хлор-комплекс, чем у иона, участвующего в р-ции с переносом электрона. Образование арилалкильных радикалов в р-ции РМ подтверждено фиксацией этих радикалов йодом и кислородом. При разложении I, катализируемом Cu^+ в присутствии акрилонитрила *п*-$NO_2C_6H_4CH_2\dot{C}HCN$, радикал фиксировался йодом в виде *п*-$NO_2C_6H_4CH_2CHJCN$. Разложение II в присутствии III с $CuCl_2$ и O_2 при 25° давало перекись *п*-$NO_2C_6H_4CH_2CH(O_2)C_6H_5$, которая затем реагировала с Cu^+ с образованием *п*-$NO_2C_6H_5CH_2COC_6H_5$. Протекание р-ции между арилалкильными радикалами, образующимися в качестве промежуточных продуктов, и галоидными солями с образованием продукта Меервейна показано на примере других (кроме диазо-) соединений, дающих радикалы. N-нитрофенильные радикалы, полученные при разложении N-нитрозо-*п*-нитроацетанилида (V) в ацетоне в присутствии $FeCl_3$ и III образуют α-хлор-*п*-нитродибензил, выход 43%, с акрилонитрилом V образует *п*-$C_6H_4CH_2CHClCN$, выход 15%. Фенилазотрифенилметан в этих же условиях образует IV, выход 46%. Радикалы, полученные из перекиси бензоила, образуют **IV** (54%), C_6H_5COOH (24%) и $C_6H_5COCH_2CHClC_6H_5$ (24%), последний продукт соответствует присоединению бензоилоксирадикала к **III** с последующим обрывом цепи FCl_3. В. Антоновский

57327. Механизм фторирования. III. Реакции атомов фтора. Реакция димеризации олефинов. Миллер, Кох (The mechanism of fluorination. III. Fluorine atom reactions. The olefin dimerization reaction. Miller William T., Jr, Koch Stanley D., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3084—3089 (англ.)

На основании изучения состава продуктов фторирования $CClF = CClF$ (I), $CF_3CCl = CClCF_3$ (II), $CF_2CF_2 \cdot CF = CF$ (III) и $CF_3CCl = CClF$ (IV) и смесей I с II—IV и с $CHCl_3$ предложен общий механизм р-ции F_2 с полностью галоидированными олефинами. Р-ция $>C = C< + F_2 \rightarrow >CF - \dot{C}< + F\cdot$ является первой стадией, зарождающей радикалы и определяющей общую скорость. Затем радикалы $>CF - \dot{C}<$ рекомбинируют с образованием димерных продуктов присоединения $>CFC - C - C(F)<$ (A) или реагируют с F_2, образуя $>CFC(F)<$ и новые радикалы $F\cdot$. Присоединяясь к олефинам, $F\cdot$ снова образуют радикалы $>C = C< + F\cdot \rightarrow >CF - \dot{C}<$. Низкие т-ры способствуют повышению выхода A и уменьшают выход других продуктов, так как р-ция рекомбинации имеет очень низкую энергию активации. На основании сравнения выходов димерных продуктов и общей величины превращения при стандартных условиях установлено, что реакционная способность олефинов в р-ции с фтором растет в ряду: $(CF_3)_2C = C(CF_3)_2$ < II < III < IV < I. Р-ция проводилась в CCl_3F при т-ре около —70° пропусканием смеси F_2 и N_2 [приведены кол-во исходного в-ва, продукты р-ции (ПР), выход в *г*, т. кип. в °C/722—744 *мм*]: 107 *г* I, ПР $CClF_2CClF_2$ (V), 14,2, 2—10,3, CCl_2FCClF_2 (VI), 5,3, 46—47, $CClF_2CClFCClFCClF_2$ (VII), 22,4, фракции, т. кип. 70,8—71,5° / 100 *мм* и 71—71,6° / 100 *мм*, $n^{20}D$ 1,3849; 188 *г* II, ПР $CF_3CClFCClFCF_3$ (VIII), 4,7, 50—57 (и 47,4 *г*, т. кип. 56,8—60,5°), II, 81,2, —, $CF_3CCl_2CClFCF_3$ (IX), 1,2, 102—106, $n^{20}D$ 1,3529; 188 *г* II (0—2,3°), ПР VII, 62,5 —, II, 66,2, —, VIII, 10,2, —; 107 *г* I и 187 *г* II, ПР V, 20,7, 3—11, I, 25,4, —, VI, 5, 49—51, VIII, 3, 56—56,5, II, 119, —, IX, 1,6, 96—100, VII, 18,4, 132—136, $CF_3CClF\cdot CCl(CF_3)CClFCClF_2$ (X), 51,1, 171,2—177, фракция, т. кип. 177,7—108,4°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,3861, d_4^{20} 1,9016, т. стекл. —75— (—100°); 13,3 *г* I и 186 *г* II, ПР II, 4,1,5—6,5, VIII, 44,7, 59—63, II, 100, 2, IX, 2,7, 94—107, X, 18,8, 102—110,5 / 100 *мм*; 125 *г* III, ПР $CF_2CF_2CF_2CF_2$ (XI), 26,6, —1—0°, X, 37,5, —, $(CF_2CF_2CF_2CF—)_2$ (XII), 0,8, 85—93, т. замерз. ~0°; 107 *г* I и 130 *г* III, ПР XI, —, —, V, 3,6, —5,9—(—1), V, 2,5, —6,2—(—5,9), V, 72, —1—(—5,3), III, 53,5,—, I,11,3,—,VII, 21,2, 67—68,3° / 100 *мм*, XII, 8,9, 83,4—92,7, фракция, т. кип. 85,2—86,3° / 737 *мм*, т. замерз. —6,8°, $n^{20}D$ 1,295, d_4^{20} 1,7511, $CF_2CF_2CF_2CFCClFCClF_2$, 6,9, 100—103,9 и 18,1 *г*, т. кип. 103,7—104,1°/738 *мм*, т. стекл. —84—(—100°), $n^{20}D$ 1,3294, d_4^{20} 1,7410; 146,4 *г* IV, ПР $CF_3CFCClF_2$, 23, 32,7—35,2, III, 37,7, 43,4 —53, $C_6Cl_4F_{10}$, 34,5, 107,5—110 / 100 *мм*, фракция, т. кип. 108—109,1° / 100 *мм*, $n^{20}D$ 1,3883; 106,3 *г* I, 146 *г* III, ПР V, 19,8, 1,5 —3,7, I, 21,3, —, III, 77, —, VII, 18,8, 130,1—146,1, $C_5Cl_4F_8$, 9,7, 146—153 [и 5,5 *г*, т. кип. 152,4—153° / 738 *мм*, т. стекл. —111—(—126°), $n^{20}D$ 1,3885, d_4^{20} 1,8335, и 10,1 *г*, т. кип. 153,1—154,7°]; 83 *г* I и 195 *г* $CHCl_3$, ПР CF_3CClF_2, 3,2, —40,2—(—38,8), V, 47,1, —1,1—(3,7), I, 20,7, 19,2—23,7, VI, 19,6, 37,9—50,1, VII. 52,7, 69,5—72,2 / 100 *мм*, $CCl_3\cdot CClFCClF_2$, 15,1, 87,2—94/100, фракция, 3,7 *г* т. кип. 87,5—88° / 100 *мм*, 153° / 760 *мм*, т. стекл. —100—(—117°), $n^{20}D$ 1,4384, d_4^{20} 1,7603. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 30476. В. Антоновский

57328. Окисление органических сульфидов. Часть VIII. Аутоокисление тиациклогексана, 2-этил-2-метил-5-изопропилтиациклопентана и тиациклогексена-3. Бейтман, Каннин, Форд (Oxidation of organic sulphides. Part VIII. Autoxidation of thiacyclohexane, 2-ethyl-2-methyl-5-isopropylthiacyclopentane, and thiacyclohex-3-ene. Bateman L., Cunneen J. I., Ford J.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1539—1544 (англ.)

Для выяснения характера окисления циклич. сульфидных структур, имеющихся в вулканизированной резине, изучено аутоокисление тиациклогексана (I) и 2 этил-2-метил-5-изопропилтиациклопентана (II) при 75° в присутствии *αα'*-азоизобутиронитрила (1%) и тиациклогексена-3 (III) при 55°. I образует в основном окись тиациклогексана $(CH_2)_5SO$ (IV) и диальдегид $OCH(CH_2)_4S_2(CH_2)_4CHO$ (V) (*бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 122,5—124°) восстановлен $LiAlH_4$ в 5-меркаптопентанол-1 (VI). IV и V образуются при распаде гидроперекиси по схеме: а) $RO_2H \xrightarrow{+RH} ROH + IV$, б) $RO_2H \rightarrow HO\cdot + RO\cdot \rightarrow \cdot S\ [CH_2]_4\ CHO \rightarrow 0,5\ V$. Главными продуктами окисления II является циклич. сульфоксид — 1-окись 2-этил-2-метил-5-изопропил-1-тиациклопентана, т. кип. 73—75° / 0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4400; дисульфид $[(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2C(CH_3)(C_2H_5)S—]_2$ и сульфид $(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2C(CH_3)(C_2H_5)SC(C_3H_7\text{-}изо)CH_2\cdot CH_2C(CH_3)(C_2H_5)S$ (VII) (т. кип. 144—145° / 0,001 *мм*, $n^{20}D$ 1,5010), образующийся при перекрестной рекомбинации радикалов $(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2C(CH_3)(C_2H_5)S\cdot$ и $(CH_3)_2CH\dot{C}CH_2CH_2C(CH\ )(C_2H_5)S$. Строение VII подтверждено восстановлением его $LiAlH_4$ до 2,6-диметилоктантиола-6, т. кип. 85—88° / 11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, и 6-меркапто-2,6-диметилоктантиола-3, т. кип. 63—64° / 0,002 *мм*, $n^{20}D$ 1,4790. III при окислении обра-

зует 1-окись тиациклогексена-3 (т. кип. 71—73°/0,002 *мм*, $n^{20}D$ 1,5480), доля которого в продуктах окисления (вначале ~50%) падает с течением р-ции, и смесь, состоящую из OCHCH = $CHCH_2CH_2SCHCH$ = $CHCH_2$-CH_2S (т. кип. 50°/0,001 *мм*, $n^{20}D$ 1,5954; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 122°) и (OCHCH = $CHCH_2CH_2S$—$)_2$. Предлагается цепной механизм, включающий разрыв C—S-связи и рекомбинацию, получающихся при этом R—S·-радикалов в соответствующие димеры. Для синтеза III восстановлением тиациклогексанона-4 $LiAlH_4$ получен тиациклогексан-4-ол (т. пл. 52—53°), который дегидратацией над H_3BO_3 при 190—300° превращен в III, т. кип. 71—72°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,5346; сульфон, т. пл. 72; сульфоксид, т. кип. 71,5°/0,002 *мм*, $n^{20}D$ 1,5483. VI синтезирован следующим образом: бутен-3-овая к-та восстановлена $LiAlH_4$ до пентен-4-ола-1 (т. кип. 140—142°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4295), который с тиоуксусной к-той дает 5-ацетилтиопентанол-1 ($n^{20}D$ 1,4889), щел. гидролизом которого получен **VI**, т. кип. 104°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4865; 2,4-динитрофенилсульфид, т. пл. 95° (из сп.). Часть VII см. РЖХим, 1957, 26726.

В. Антоновский

57329. **Разложение перекиси бензоила в этилацетате и изопропилацетате. Като, Масио** (Kato Shin'ichi, Mashio Fujio), Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 12, 1515—1518 (японск.)

При разложении $(C_6H_5COO)_2$ (I) в этилацетате (II), изопропилацетате (III) и CH_3COOH при 60° *k* $сек^{-1}$ составляют 1,45, 1,73 и 0,94 × 10^{-5}; при 75°, соответственно, 9,1, 10,5 и 6,3 · 10^{-5}; *E* = 28,1, 27,5 и 28,1 *ккал/моль*. В результате разложения I при 75° под N_2 получены следующие в-ва: указаны моли на 1 моль I (первая цифра из 24,2 *г* I в 200 *мл* II и вторая цифра из 21,8 *г* I в 180 *мл* III): CO_2, 1,2, 1,14; C_6H_6, 0,31, 0,28; $(C_6H_5)_2$, 0,068, 0,054; C_6H_5COOH, 0,14, 0,16, $C_6H_5COOC_6H_5$, следы, следы; *n*-$HOOCC_6H_4CH_2COOR$, 0,31, 0,22; *o*-$HOOCC_6H_4CH_2COOR$, 0,15, 0,12; *n*-$C_6H_5C_6H_4COOH$, 0,13, 0,15; $C_6H_5CH_2COOR$, 0,045, 0,054; CH_3CHO 0,12, ацетон 0,31; CO, 0,004, 0,01. Приведенные данные сравнивают с результатами разложения I в CH_3COOH (РЖХим, 1955, 11541). Приведен график разложения I в II, III и CH_3COOH при 60 и 75° и схема разделения продуктов р-ции. Обсуждается механизм разложения **I**.

Н. Швецов

57330 К. **Успехи органической химии. Сборник № 9. Муракам и.** Кёрицу сюппан, 1954, 275 стр., 600 иен (японск.)

57331 К. **Органическая химия. Том. I. Умедзава.** Марудзен, 1954, 451 стр., 650 иен (японск.)

57332 К. **Исследование стереоизомерии** α,β-**этиленкетонов. Арно** (Recherches sur la stéréoisomérie des cétones α,β-éthyléniques. Arnaud Paul. Grenoble, impr. Allier, 1957, 92 p., ill.) (франц.)

57333 К. **Применение меченых атомов для изучения органических реакций. Берр** (Tracer applications for the study of organic reactions. Burr John Green. New York-London, Interscience, s. a., x, 291 pp., ill., 58 sh.) (англ.)

57334 Д. **Изучение некоторых вопросов механизма синтеза из CO и H_2 с применением радиоактивного углерода. Бутюгин В. К.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1958

См. также: Строение органич. соед. 56400, 56401—56403, 56406, 56415—56417, 56420, 56423, 56425, 56447, 56465, 56466, 56467, 56472, 56501, 56503, 56603, 57370; 21534Бх. Реакционная способность 56764. **Механизм и кинетика р-ций. См. раздел** ***Кинетика*** **и рефераты:** 56645, 56806, 56813, 56847, 56848, 58295, 58300, 58334

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

57335. **Изучение процесса каталитического окисления пропилена. Сообщение 1. О влиянии природы различных носителей на процесс окисления пропилена в акролеин над окисномедными катализаторами. Попова Н. И., Беляев В. И., Стукова Р. Н.,** Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 7, 40—50

Изучалось окисление пропилена (I) в акролеин (II). Все исследовавшиеся катализаторы получены пропиткой носителей р-ром $Cu(NO_3)_2$ с последующим прокаливанием при 800°. Перечислены катализаторы, содержание CuO в процентах, т-ра отбора пробы в °С, выход карбонильных соединений (КС) в % от теории, степень превращения I в % от теории, кол-во I в %, израсходованнсе на получение КС: CuO/SiC_4, 1, 396, 8,6, 25,3, 34; CuO/SiC_4, 1,5, —, 12, 18,5, 73 (катализатор предварительно восстанавливался пропиленом); CuO на пемзе, 1,5, 369, 10,3, 14,8, 69,2; CuO на силикагеле МСМ, 5, 422, 8,8, 18,2, 55; CuO на силикагеле КСК, 1,5, 414, 3,8, 96,6, 9,3. Окисление I проводилось в проточной установке и начиналось при т-ре 350°. I и кислород подавались в соотношении 5 : 1 при объемной скорости 2000 (время контакта 2 сек.). КС улавливались в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ). Выделен ДНФГ **II**, т. пл. 165—166°, и описан его УФ-спектр. Методом УФ-спектроскопии показано, что выход **II** составляет 30—50% от общей суммы КС, образующихся в процессе р-ции. Предложен механизм реакции.

А. Занина

57336. **Гидрирование в присутствии коллоидального палладия. IX. Гидрирование винилпропил- и винилбутилацетиленов. Бальян Х. В., Лерман З. А., Меркурьева Л. А.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 110—116

Винилпропилацетилен (I) и винилбутилацетилен (II) при гидрировании в присутствии коллоидального Pd образуют подобно исследованным ранее винилметил- и винилэтилацетилену (РЖХим, 1957, 30487) соответствующие диены и алкены. I (т. кип. 108—109°, $n^{20}D$ 1,4513, d_4^{20} 0,7654) дает смесь гептадиена-1,3 (III), т. кип. 102—104°, $n^{20}D$ 1,4404—1,4412, d_4^{20} 0,7374—0,7387, гептена-1 и гептена-2. Отношение III: алкены-1 : 1,6 изменяется в присутствии *n*-роданхлорбензола (**IV**) до 1 : 0,94. **II** (т. кип. 134—135°/760 *мм*, 49—50°/41—42 *мм*, $n^{20}D$ 1,4551, d_4^{20} 0,7749) превращается в смесь октадиена-1,3 (**V**) (т. кип. 130—131°, $n^{20}D$ 1,4500, $n^{20}D$ 0,7566—0,7578) с октенами (отношение 1 : 1). В присутствии **IV** отношение **V**: алкены = 1 : 0,94. Для разделения и очистки продукты гидрирования превращались в бромиды, из которых затем регенерировались непредельные углеводороды. Описаны 1,2,3,4-тетрабромгептан, т. кип. 130—131°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5784, d_4^{20} 2,0952; $C_8H_{14}Br_4$, т. кип. 157—161°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5722, d_4^{20} 1,9766; $C_8H_{14}Br_4$, т. пл. 66°. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1958, 32365.

Г. Кондратьева

57337. **Хлорирование диацетилена. Синтез гексахлорбутадиена-1,3. Шостаковский М. Ф., Шапиро Э. С., Шмонина Л. И.,** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 114—116

Исследовали хлорирование CH≡CC≡CH (I) в CCl_4; образующиеся при этом жидкий и кристаллич. 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутены-2 (II) хлорировали жидким

Cl_2 под давлением, при ультрафиолетовом освещении. В условиях избытка Cl_2 (> 4 молей) получен октахлорбутан (III). Дегидрохлорированием III водно-спирт. щелочью при т-ре не > 30° синтезирован гексахлорбутадиен-1,3 (IV). При кипячении III со спирт. NaOH происходит замещение Cl на алкоксигруппу с образованием перхлорированных эфиров. В 100 *мл* CCl_4 при —50° пропускали сухой Cl_2 (2—3-кратный избыток). В реакционную смесь током N_2 вдували 5,6—6,8 *г* I при энергичном перемешивании 5—6 час. при т-ре от —30 до —25°, через 12 час. (охлаждение) удаляли Cl_2 и р-ритель, выделяли II, выход 73—82%, который разделяли на жидкий, т. кип. 82—90°/4 *мм*, и кристаллич., выход 15—25%, т. пл. 78° (из кипящего сп.). 14,25 *г* кристаллич. II в 100 *мл* CCl_4 и 65 *г* жидкого Cl_2 в ампуле освещали 20—25 час. кварцевой лампой, через 3—4 суток ампулу в замороженном состоянии вскрывали, удаляли р-ритель и Cl_2, выделяли III, выход 91%, т. пл. 79,5° (из кипящего сп.). Аналогично из 15 *г* жидкого II в 50 *мл* CCl_4 и 31 *г* Cl_2 выделено 76% III. К 20 *г* III в 200 *мл* спирта добавляли при энергичном перемешивании водно-спирт. 1 н. р-р NaOH до щел. р-ции, при этом т-ра поднялась до 32—34°, через 1—1,5 часа (30°) фильтрат упаривали, остаток разбавляли водой, обрабатывали эфиром, разгонкой в вакууме получен IV, выход 67%, т. кип. 214°/755 *мм*, 57,5—58°/2 *мм*, 58—60°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5540, 1,5542.

В. Тынянкина

57338. Каталитическое хлорирование *н*-гексана. Некрасова В. А., Румянцева Н. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 807—808

Исследовалось хлорирование *н*-гексана (I) с целью выявления наиболее эффективных гетерог. смешанных катализаторов (К) и оптимальных условий. Изучалось действие хлоридов Mg, Sr, Ca, Fe, Ba, Zn, Cu, Cr, Mn, Sn, Pb, Ni, Al, нанесенных в кол-ве 10% (+ 5% $CoCl_2$) на зерненную пемзу. Наибольший выход дихлоридов (42,6%) получен при 330° с $MgCl_2 + CoCl_2$. Установлено, что с уменьшением $CoCl_2$ в К с 5 до 1% снижается выход дихлоридов. 10,8 *г* I (т. кип. 68,7°/754 *мм*, $n^{20}D$ 1,3749, d_4^{20} 0,6594) хлорируют в паровой фазе по проточному методу при 310—340°, мол. соотношении I : Cl_2 = 1 : 2, объемной скорости пропускания Cl_2 0,55 *л/час*, объеме К 100 *мл*, катализат подвергают фракционированной перегонке на вакуум-колонке в 40 теоретич. тарелок, получают фракцию с т. кип. 122—124°/758 *мм* (которую принимают за смесь вторичных хлоргексанов), $n^{20}D$ 1,4140, d_4^{20} 0,8760; фракцию с т. кип. 135—136°/745 *мм* (которую принимают за 1-хлоргексан), $n^{20}D$ 1,4236, d_4^{20} 0,8760, и фракцию с т. кип. 203—205°/755 *мм* (которую принимают за дихлориды гексана), $n^{20}D$ 1,4569—1,4570, d_4^{20} 1,085—1,086.

В. Тынянкина

57339. Пространственные препятствия мезомерии в полихлорполиенах. III. О тетрахлор- и пентахлорбутадиенах-1,3. Рёдиг, Клосс (Sterische Mesomeriehinderung bei Polychlor-polyenen. III. Über Tetrachlor- und Pentachlor-butadiene-(1.3). Roedig Alfred, Kloss Rudolf), Liebigs Ann. Chem., 1958, 612, № 1—3, 1—10 (нем.)

Синтезированы 1,4-, 1,3- 1,2- и 2,3-ди-Н-тетрахлорбутадиены-1,3 (соответственно I, II, III и IV) и 1- и 2-Н-пентахлорбутадиены-1,3 (V и VI) и изучено влияние местоположения Н-атомов на степень сопряжения кратных связей. К эфирному р-ру ~0,66 моля CH_2N_2 приливают 0,2 моля CHCl = CClCOCl в 50 *мл* абс. эфира (т-ра от —55 до —50°, 30—45 мин.), перемешивают ~12 час. при ~20°, при упаривании в вакууме выпадает $CHCl = CClCOCHN_2$, выход 81,5%, т. пл. 53° (из петр. эф. и возгонка при 0,05 *мм*). Последний с эквимолярным кол-вом C_6H_4ClJ в сухом CCl_4 (~60°) образует 1,4-ди-Н-тетрахлорбутен-1-он-3 (VII), выход 59%, т. кип. 90—92°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5385. 0,32 моля VII нагревают с 0,48 моля PCl_5 (130—140°, 14 час.), разлагают льдом и разб. H_2SO_4, эфиром извлекают 1,4-ди-Н-гексахлорбутен-1 (VIII), выход 72%, т. пл. 78,5—79° (из разб. CH_3OH и возгонка в высоком вакууме). Р-цией 35,5 *г* VIII с 6 *г* Al-стружек и 0,5 *г* безводн. $AlCl_3$ в 200 *мл* абс. эфира (~35°) получают 85% I, т. пл. 52° (возгонка в высоком вакууме). Р-р 0,4 моля 1-Н-пентахлорбутен-3-она-2 (IX) в 500 *мл* абс. эфира смешивают при ⩽5° с 0,133 моля $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира (1 час), через ~12 час. обрабатывают льдом и разб. H_2SO_4, выход 1-Н-пентахлорбутен-3-ола-2 (X) 91 *г*, т. кип. 117—119°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5433. Р-цией 61,1 *г* X с 78 *г* PCl_5 (~160°) синтезируют 1,2-ди-Н-гексахлорбутен-3, выход 84%, т. кип. 99,5—101°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5418, d_4^{20} 1,6810. Последний при действии Al-стружек и $AlCl_3$ в эфире (~35°) превращается в III, выход 80%, т. кип. 70,5—71°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5722, d_4^{20} 1,5316. Из 22 *г* IX и 28,4 *г* PCl_5 (180—185°, 18 час.) получают 1-Н-гептахлорбутен-3, выход 82,5%, т. кип. 124,5—125,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5608, d_4^{20} 1,7783, который обработкой Al-стружками в присутствии $AlCl_3$ в эфире (~35°, 7 час.) превращают в V, выход 66%, т. кип. 78,5—79°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5516, d^{20}_4 1,6121. Аналогично проводят дехлорирование 1,3-ди-Н-гексахлорбутена-3, выход II 69%, т. кип. 68—68,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5604, d_4^{20} 1,5210. Дегидрохлорированием 105,2 *г* 1,2,3,4-тетра-Н-гексахлорбутана (т. пл. 107°) в 750 *мл* спирта р-ром 53 *г* 89%-ного KOH в 250 *мл* спирта и 250 *мл* воды (~12 час.) получают с 87%-ным выходом IV, т. кип. 69,5—70°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5669, d_4^{20} 1,5094. При восстановлении 312,2 *г* перхлорбутанона-2 суспензией 11,4 *г* $LiAlH_4$ в абс. эфире (⩽ —8°, ~6 час.) образуется перхлорбутанол-2, выход 68%, т. кип. 115—130°/0,3 *мм*, т. пл. 44° (из петр. эф.), 0,4 моля которого действием 0,6 моля PCl_5 (195°, ~12 час.) превращают в 2-Н-нонахлорбутан (XI), выход 78 *г*, т. кип. 115°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5700, d_4^{20} 1,8914. Хлорированием IV (~20°, 4 часа) приготовляют 2,3-ди-Н-гексахлорбутен-1, выход 69%, т. кип. 100—101°/11 *мм*—$n^{20}D$ 1,5372. Из 13,2 *г* последнего действием спирт. KOH (из 2,8 *г* KOH) получают 9 *г* VI. VI синтезируют также дехлорированием XI (~35°, 19 час.), выход 64,5%, т. кип. 80°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5627, d_4^{20} 1,6159, или дегидрохлорированием 1,2,4-три-Н-гептахлорбутана (т. кип. 132,5—133°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5423) действием спирт. KOH, выход VI 87%. Строение полученных полихлорсоединений подтверждено восстановлением Zn-пылью в спирте в $CH_2{=}CHC{\equiv}CH$ и $CH{\equiv}CC{\equiv}CH$ и данными анализа Cu-солей. Для I — VI и перхлорбутадиена-1,3 приведены кривые УФ-спектров (в *н*-гептане) и значения экзальтаций мол. рефракций (ЭМ). Среди изомерных тетрахлорбутадиенов-1,3 наблюдается увеличение значений ЭМ (от 1,27 до 2,31) и смещение максимума абсорбции $\lambda_{макс}$ от 248 до 264,5 *мμ* в ряду от I к IV, что объясняется авторами увеличением эффекта сопряжения двойных связей по мере перемещения Н-атомов из концевого положения в среднее. Подобным образом переход от V к VI также связан с увеличением эффекта сопряжения кратных связей. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 22773.

О. Нефедов

57340. Моноенолы, диенолы, псевдоредуктоны и производные редуктона. Эйлер, Хассельквист (Monoenole, Dienole, Pseudoreduktone and Reduktion-Derivate. Euler Hans von, Hasselquist Hans), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B78—B82 (нем.)

Изучена способность псевдоредуктонов восстанавливать реагент Тильмана (РТ). Этиловый эфир 3-хлорацетонщавелевой к-ты (I), т. кип. 120—124°/30 *мм*, полу-

чают по ранее известной методике (Favrel G., Chrz J., Bull. Soc. chim. France, 1927, **41**, 1605). 1 моль I восстанавливает в щел. р-ре 0,8 моля РТ. Р-р 8,8 *мг* *o*-аминофенола (II) в 10 *мл* воды титруют в атмосфере N_2 0,01 н. р-ром РТ, на 1 моль **II** идет 0,03 моля РТ. При добавлении к р-ру **II**, оттитрованному при pH 7, 1 *мл* 2 н. NaOH расходуется еще 0,09 моля РТ. *o*-Хлорфенол, т. кип. 95°/18 *мм*, не реагирует с РТ ни в кислом, ни в щел. р-рах. Аналогично ведут себя ацетофенон, оксальацетон, оксипропиофенон, ацетоуксусный эфир, этиловый эфир β-хлоркротоновой к-ты, бензоилпировиноградная к-та, *o*-динитро- и 2,4,6-тринитрофенол. 8 *г* *o*-хлорнитробензола восстанавливают смесью $SnCl_2$ и HCl-к-ты, выход хлоргидрата *o*-хлоранилина (III) 6 *г*; *o*-хлорацетанилид, т. пл. 86°. К р-ру 800 *мг* **III** в 10 *мл* воды добавляют 1 *г* CH_3COOK и 5 *мл* лед. CH_3COOH и 500 *мг* CHOC(OH)=CH(OH) (**IV**), выход сырого продукта конденсации 850 *мг*, т. пл. 140—170°. Фракция кристаллов, растворимая в этилацетате, представляет собой шиффово основание **III** и **IV**, т. пл. 152—153° (из этилацетата); на 3,3 *мг* расходуется 2,1 *мл* 0,01 н. р-ра РТ. Кристаллы, нерастворимые в этилацетате, представляют собой *o*-ClC_6H_4N=CHC(OH)=$CHNHC_6H_4Cl$-*o*·HCl, т. пл. 231—232° (разл.; из лед. CH_3COOH); на 2,2 *мг* расходуется 1,54 *мл* 0,01 н. р-ра РТ. 1 моль редуктиновой к-ты в кислом р-ре потребляет 1 моль РТ, после подщелачивания титрованного р-ра в атмосфере N_2 расходуется еще 0,93 моля РТ.

И. Мильштейн

57341. **О продуктах, образующихся при конденсации *н*-бутанола в присутствии бутилата натрия и медного катализатора. Любомилов В. И., Белянина Е. Т.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 326—327

Конденсацией *н*-C_4H_9OH в присутствии C_4H_9ONa и катализатора $Cu_2(OH)_2CO_3$ (I) получены 2-этилгексанол-1 (II), 2-этилгексенол-1 (**III**), соли масляной (**IV**) и 2-этилкапроновой (**V**) к-т и лактон $C_{12}H_{22}O_2$. 32 *г* Na растворяют в 300 *мл* *н*-C_4H_9OH, реакционную смесь нагревают до 125—130°, добавляют 0,6 *г* **I**, через 10—12 час. после полного прекращения выделения H_2 продукт р-ции перегоняют с водяным паром с последующим отделением от воды и ректификацией на колонке в 20 теоретич. тарелок, получают фракцию с т. кип. 180—185°, из которой выделяют **III**, т. кип. 177,5—178,5°/760 *мм*, 60°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4428, d_4^{20} 0,8427. При гидрировании фракции 180—185° или обработке ее водн. р-ром $KMnO_4$, перегонкой выделяют **II**, т. кип. 183—184°, $n^{20}D$ 1,4325, d_4^{20} 0,8325. Из остатка после отгонки с водяным паром отфильтровывают **I**, фильтрат упаривают, подкисляют 42 *мл* 90%-ной H_2SO_4, ректификацией в вакууме выделяют (приведены в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IV**, 161—162/737, 1,3992, 0,9585; **V**, 113—114/7,5, 1,4274, 0,9118; $C_{12}H_{22}O_2$, 132—134/7,5, 1,4622, 0,9642. При пропускании выделившегося H_2 через склянку с насыщ. спирт. р-ром 2,4-динитрофенилгидразина получено соответствующее производное масляного альдегида, т. пл. 121,5—122° (из сп.).

В. Тынянкина

57342. **Взаимодействие масляного альдегида с раствором бутилата натрия в *н*-бутаноле. Любомилов В. И.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 328—329

Взаимодействие C_3H_7CHO с C_4H_9ONa в р-ре *н*-C_4H_9OH приводит к образованию смеси 2-этилгексанола-1 (I) и 2 изомеров 2-этилгексенола-1 (II), один из которых выделен в чистом виде и при пропускании над накаленной Ag-проволокой изомеризован в 2-этилгексаналь-1 (III). В 80 *г* *н*-C_4H_9OH растворяют 8 *г* Na, нагревают до 130° и при этой т-ре за 0,5—5 часа приливают 26 *г* C_3H_7CHO, продукт р-ции перегоняют с водяным паром, отогнанные спирты перегоняют с дефлегматором, выделяют 14,15—14,5 *г* фракции с т. кип. 175—182° (A). Ректификацией A в вакууме на колонке в 20 теоретич. тарелок получен первый изомер **II** (**IV**), т. кип. 177—178°/755 *мм*, 70—71°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4438, d_4^{20} 0,8418. Над накаленной Ag-проволокой пропускают пары **IV** с воздухом, получают конденсат с 42% **III**; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 120,5—121,5° (из сп.); димедоновое производное, т. пл. 191—191,5° (из 50%-ного сп.). При фракционировании A при небольшом повышении т-ры выделяют второй изомер **II** (**V**), т. кип. 183—185°/752 *мм*, $n^{20}D$ 1,4440. 2,2 *г* **V** гидрируют над скелетным Ni в спирте, перегонкой выделяют **I**, т. кип. 182—184°, $n^{20}D$ 1,4322, d_4^{20} 0,8320. **I** получен также обработкой A водн. р-ром $KMnO_4$ с последующей перегонкой с водяным паром.

В. Тынянкина

57343. **Реакция N-бромсукцинимида со вторичными спиртами. Стаккуиш, Хаммер, Блау** (Reaction of N-bromosuccinimide with secondary alcohols. Stuckwisch C. G., Hammer Gary G., Blau N. F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1678—1680 (англ.)

При окислении вторичных алифатич. спиртов N-бромсукцинимидом (I) в безводн. среде полученные кетоны бромируются в α-положение Br, выделяющимся при взаимодействии I с HBr, образующимся в первой стадии р-ции. Этот механизм доказан подавлением бромирования добавкой к реакционной смеси акцепторов протонов, таких как пиридин (II) и $CaCO_3$, а также бромированием этилпирувата (III) I в присутствии HBr, которое в отсутствие HBr не идет. Р-р по 0,05 моля циклогексанола, I и II в 50 *мл* CCl_4 выдерживают 4 часа при 60—70° и 12 час. при 20°, фильтрат при перегонке дает 61% циклогексанона, т. кип. 148—150°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 162°. Также из этиллактата получают 42% III, без II выход III 10% и 55% этилбромпирувата, т. кип. 71—73°/*мм*. Аналогично из пропанола-2 получают 60% ацетона, из фенилметилкарбинола (**IV**) 65% ацетофенона, из этилового эфира 2-оксимасляной к-ты 50% этилового эфира 2-кетомасляной к-ты (т. кип. 66—67°/16 *мм*; фенилгидразон, т. пл. 191°). При 3-часовом кипячении по 0,05 моля этилового эфира 3-хлормолочной к-ты и I в 75 *мл* CCl_4 выход этилового эфира хлорпирувиновой к-ты 72%, т. кип. 74—75°/8 *мм*; так же из **IV** получают фенацилбромид с выходом 45%.

И. Котляревский

57344. **Уплотнение этилового эфира диметилацетиленилкарбинола. Чигогидзе Л. П.**, Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1957, 13, 211—214 (груз.; рез. русск.)

Показано, что простые эфиры ацетиленилкарбинола в присутствии Cu_2Cl_2 уплотняются с образованием простых эфиров гликоля диацетиленового ряда. Для уплотнения эфиров требуются более жесткие условия (нагревание), чем для уплотнения соответствующих карбинолов. К 15 *г* Cu_2Cl_2 и 30 *г* NH_4Cl в 60 *г* воды с 3 каплями конц. HCl при перемешивании, нагревании (70—80°, 5 час.) и пропускании воздуха (всего 35 *л* воздуха, затем еще 7 *л* O_2) добавлялся р-р 3 *г* этилового эфира диметилацетиленилкарбинола в 60 *г* спирта. Диэтиловый эфир 2,7-диметилоктадиин-3,7-диола-2,7 извлекался эфиром, выход 66,6%, т. кип. 91—92°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4794, d_{20}^{20} 0,9001.

Л. Нахапетян

57345. **Синтез высших алифатических α,β-ненасыщенных альдегидов. Вакаяма, Ито, Юи, Маэкава** (Wakayama Seiji, Itoh Shinji, Yui Shun, Maekawa Haruki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 10, 1525—1527 (японск.)

По схеме $RCOCl + CH{\equiv}CH \rightarrow RCOCH = CHCl \xrightarrow{CH_3OH} RCOCH_2CH(OCH_3)_2 \xrightarrow{(C_3H_7O)_3Al} RCH(OH)CH_2CH(OCH_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow RCH{=}CHCHO$ приготовлены децен-2-аль (I) и октадецен-2-аль (II). К р-ру 25 *г* β-хлорвинилгептилкето-

на в 100 *мл* CH_3OH за 20 мин. при охлаждении добавляют р-р 7,1 *г* NaOH в 70 *мл* CH_3OH, через 12 час. разбавляют водой, извлекают эфиром 22,5 *г* диметилацеталя β-кетодецилового альдегида (**III**), т. кип. 110—112°/4,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4372, d_4^{20} 0,9252; семикарбазон, т. пл. 81,5—82° (из сп.). Аналогично получен диметилацеталь β-кетооктадецилового альдегида, т. пл. 25,3—25,7°; семикарбазон, т. пл. 85—86°. 18,5 *г* **III** восстанавливают кипячением с отгонкой с 38 *г* изопропилата Al в 1 моле изопропанола, получают 19 *г* диметилацеталя β-оксидецилового альдегида (**IV**), т. кип. 114—115°/4 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4403, $d_4^{21,5}$ 0,9206. Аналогично получен диметилацеталь β-оксиоктадецилового альдегида, выход 85%, т. пл. 27—28,5°. Смесь 1 *г* **IV**, 0,5 *мл* 2 н. HCl и ацетона оставляют на 3 часа, получают 0,95 *г* β-оксидецилового альдегида (**V**), маслянистый продукт; семикарбазон, т. пл. 125—126° (из разб. сп.), аналогично получен β-оксиоктадецилового альдегида, выход 85%, (из ацетона); семикарбазон, т. пл. 121,5—122,5°. 1 *г* **V** в 15 *мл* спирта кипятят 1 час с небольшим кол-вом J, получают 0,85 *г* **I**, т. кип. 78—80°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4527, d_4^{20} 0,8489; семикарбазон, т. пл. 162—162,5° (из разб. сп.), характеризован УФ-спектром (в сравнении с УФ-спектром семикарбазона кротонового альдегида). Строение I подтверждено гидрированием с PtO_2 до деканола; фенилуретан, т. пл. 61—61,5°. При перегонке соответствующего β-оксиальдегида при 6 *мм* получен **II**, т. кип. 152—158°/5 *мм*, т. пл. 35—55°; семикарбазон, т. пл. 153—154°, строение **II** подтверждено гидрированием (PtO_2) до октадеканола; фенилуретан, т. пл. 76—77°. Окисление **II** 4%-ным $KMnO_4$ в водн. р-ре K_2CO_3 дало пальмитиновую к-ту, т. пл. 59,5—60° (из сп.); анилид, т. пл. 87°. Л. Яновская

57346. О полиеновой конденсации альдегидов. **Назаров И. Н., Красная Ж. А.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 2, 238—239

С целью исследования синтеза полиеновых изопреноидных соединений изучена полиеновая конденсация кротонового (**I**) и диметилакрилового (**II**) альдегидов в зависимости от условий р-ций: катализатора (К), т-ры и времени. В качестве К использовали смеси CH_3COOH с различными аминами, при этом установлено, что третичные, ароматич. и жирноароматич. амины не вызывают конденсацию. При применении вторичных аминов получено 30—36% дигидро-*о*-толуилового альдегида (**III**), октатриеналь (**IV**) и высшие полиенали (**V**). При конденсации **I** в присутствии смеси пиперидина (**VI**) и H_3PO_4 получены **IV** и **V** с выходом 22 и 21%; **III** в продуктах р-ции не обнаружен. Лучшие результаты получены с **VI** в CH_3COOH при нагревании 1,5 часа при 100°, при этом выделено 22% **IV** и 19% **V**. Добавление к реакционной смеси 17% воды не влияет на р-цию. К 35 *г* свежеперегнанного **I** при перемешивании добавлено 0,5 *мл* **VI** и 0,5 *мл* лед. CH_3COOH, реакционную смесь нагревают 45 мин. при 100°, затем еще прибавляют 0,5 *мл* **VI** и 0,5 *мл* лед. CH_3COOH, через 45 мин. (100°) отгоняют при 18 *мм* 5 *г* **I** и 1,6 *мл* воды, остаток разбавляют эфиром, фильтрат промывают водой, перегонкой выделяют 2,3 *г* **III**, т. кип. 70—72°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4908; семикарбазон, т. пл. 199—200°, 22% **IV**, т. кип. 52—60°/0,2 *мм*, т. пл. 57—58° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 189°, и немного додекапентаеналя, т. пл. 159—161° (из лед. CH_3COOH). Из продуктов конденсации **II** получено 14,5% дегидроцитраля, т. пл. 40—41°, и 15% **V**. Приведены данные ИК-спектра **IV**. В. Тынянкина

57347. Реакции натрийацетилацетона с изомерными метоксипентенилхлоридами. **Пудовик А. Н., Баширова Л. А.**, Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 170—173

Исследовались р-ции 1-метокси-5-хлорпентена-3 (**I**), 1-хлорбутена-2 (**II**) и 1-метокси-3-хлорпентена-4 (**III**) с $CH_3C(ONa){=}CHCOCH_3$ (**IV**), при этом с **I** и **II** получены продукты нормального замещения, а р-ция с **III** протекает с полной аллильной перегруппировкой. Взаимодействием эквимолярных кол-в **I** и **IV** получен $CH_3COCH(COCH_3)CH_2CH{=}CH(CH_2)_2OCH_3$ (**V**) и немного $CH_3CO(CH_2)_2CH{=}CH(CH_2)_2OCH_3$ (**VI**), кол-во которого увеличивается при удлинении времени р-ции и в избытке **IV**. Установлено, что **VI** образуется вместе с $CH_3COOC_2H_5$ за счет расщепления **V** под действием спирта и алкоголята Na. Соотношение продуктов замещения и их расщепления зависит от реакционной способности хлоридов. Строение **VI** доказано окислением $KMnO_4$. При длительном нагревании **III** с **IV** выделено значительное кол-во неизмененного продукта. Взаимодействием **II** с **IV** получен бутенил-2-ацетилацетон (**VII**), строение которого доказано озонированием. К 120 *мл* безводн. спирта постепенно добавляют 4,3 *г* Na, к охлажд. смеси приливают 18,7 *г* ацетилацетона (**VIII**) и 30 *г* **I**, нагревают 3 часа, упаривают, остаток обрабатывают водой, экстрагируют эфиром. Выделено 4,6 *г* **VI**, т. кип. 101—102°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4445, d_4^{20} 0,9200, и 21,8 *г* **V**, т. кип. 137—138°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680, d_4^{20} 1,0024. 5 *г* **V** в 300 *мл* воды окисляют 10,6 *г* $KMnO_4$ при 20°, фильтрат упаривают до 25 *мл*, подкисляют HCl, и экстрагируют эфиром 0,7 *г* метоксипропионовой к-ты, т. кип. 104—106°/10 *мм*. К 1,7 *г* Na в 300 *мл* безводн. спирта прибавляют 15 *г* **V**, смесь нагревают 3 часа, обычной обработкой выделяют 6,7 *г* **VI**. При нагревании 6 час. 2,4 *г* Na в 70 *мл* спирта с 11 *г* **VIII** и 15 *г* **III**, после обычной обработки разгонкой в вакууме выделена фракция с т. кип. 85—96°/9 *мм*. К р-ру 4,3 *г* Na в 120 *мл* спирта прибавляют 27 *г* **VIII**, затем 25 *г* **II**, нагревают 4 часа, обычной обработкой получено 17,2 *г* **VII**, т. кип. 89—90°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4620, d_4^{20} 0,9621. Через р-р 5 *г* **VII** в 25 *мл* сухого CCl_4 при —10° 96 час. пропускают озонированный O_2, отгоняют CCl_4, остаток обрабатывают водой, получают димедоновое производное CH_3CHO, т. пл. 141—142° (из сп.). В. Тынянкина

57348. Синтез α-галоидкарбоновых кислот, содержащих в ω-положении реакционноспособные группы. **Несмеянов А. Н., Кост В. Н., Васильева Т. Т., Фрейдлина Р. Х.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 2, 152—156

Синтезированы RCHClCOOH (**I**) действием Cl_2 на соединения, содержащие $CCl_2{=}CH$-группу, в среде CH_3COOH в присутствии $Hg(OCOCH_3)_2$ по схеме $RCH{=}CCl_2 \rightarrow [RCHClCCl_2OCOCH_3] \rightarrow$ **I**. α,α-Дихлоркислоты получены из α-кетокислот, а в случае перхлорпроизводных — окислением непредельных соединений. Во всех случаях наряду с к-тами выделены продукты присоединения галоида по двойной связи. Через смесь 63,6 *г* $Hg(COOCH_3)_2$, 34,7 *г* $CH_2Cl(CH_2)_2CH{=}CCl_2$ (**II**) в 100 *мл* лед. CH_3COOH при перемешивании пропускают Cl_2 до прекращения обесцвечивания, из фильтрата отгоняют к-ту, остаток растворяют в $CHCl_3$ и промывают разб. HCl. Конц. р-ром Na_2CO_3 извлекают 2 *г* исходного **II** и 14,4 *г* 1,1,1,2,5-пентахлорпентана, т. кип. 86—87°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5095, d_4^{20} 1,4798. Подкислением щел. вытяжек выделяют **I** [R = $(CH_2)_3Cl$] выход 62%, т. кип. 107°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4860, d_4^{20} 1,3480. Аналогично получены **I** (приведены R, т-ра р-ции, выход **I** в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ d_4^{20}, т. кип. хлорангидрида в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, возвращено исходного в *г*, побочный продукт, выход его в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $CH_2Cl(CH_2)_2$, —, 55, 126—127/1, 1,4640, 1,2633, 133/18, 1,4668, 1,2765, 3,2, 1,1,1,2-тетрахлор-5-ацетоксипентан, 35, 100—101/1,5, 1,4870, 1,3834; $CH_2CN(CH_2)_2$ (**III**), 50, 54, 150/1 (162/3 *мм*), 1,4770, 1,2660, 110/2, 1,4830, 1,3072, 2,5, 1,1,1,2-тетрахлор-5-цианпентан, 30, 116/2, 1,5045, 1,4087; CH_3COOCH_2, 40, 27,1, 112/1,5, 1,4570, 1,3496, 90—91/1?, 1,4565, 1,3671; 3. 1,1.1,2-тетрахлор-3-ацетоксипропан, 55,

117—118/24, 1,4860, 1,4899; CH_3OCH_2, 30, 25,2, 79/1,5, 1,4509, 1,3216, 63—65/24, 1,4590, 1,3216, 4, —, —, —, —, —; $C_6H_5CH_2$ (IV), 55—60, 45,3, 132/2 [т. пл. 51° (из *н*-гептана)], —, —, 74/2, 1,5430, 1,2647 [амид, т. пл. 93° (из воды), анилид, т. пл. 125° (из водн. сп.), этиловый эфир, т. кип. 110°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5092, d_4^{20} 1,1312], 9, 1,1,1,2-тетрахлор-3-фенилпропан, 37, 122/3, 1,5555, 1,3875. При пропускании Cl_2 в смесь 41,6 *г* 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 (V), 63,6 *г* $Hg(COOCH_3)_2$ и 100 *мл* лед. CH_3COOH при 70° получено 9,1 *г* исходного **V**, 19,5% $CH_2Cl(CH_2)_2CCl_2COOH$, т. кип. 117°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950, d_4^{20} 1,4475, и 48,9% 1,1,1,2,2,5-гексахлорпентана, т. кип. 87/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5260, d_4^{20} 1,5896. В аналогичных условиях из 34,7 *г* **II** при пропускании Br_2 синтезирована $CH_2Cl(CH_2)_2CHBrCOOH$, выход 48% (на вступивший в р-цию II), т. кип. 106—107°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5070, d_4^{20} 1,6215, и 21,7 *г* 1,2-дибром-1,1,5-трихлорпентана, т. кип. 84—85°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5562, d_4^{20} 1,9322. Гидролиз **III** H_2SO_4 дает α-хлорадипиновую к-ту, т. пл. 102°. Дегидрохлорированием **IV** спирт. щелочью получена коричная к-та, т. пл. 129°.

В. Тынянкина

57349. **Синтез жирных кислот с длинной цепью и их производных. I. Взаимодействие хлорангидридов жирных кислот с ацетиленом. Кауфман, Штамм** (Die Synthese langkettiger Fettsäuren und ihrer Derivate. I. Die Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Acetylen. Kaufmann H. P., Stamm W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 11, 946—953 (нем.)

Взаимодействием жирных к-т с $SOCl_2$ получены хлорангидриды энантовой (I), пеларгоновой (II), лауриновой (III), миристиновой (IV), пальмитиновой (V), стеариновой (VI) и ундециленовой к-т (VII). **VI** получен также из стеариновой к-ты (VIII) и $SiCl_4$ или р-цией Na-соли VIII с $(COCl)_2$. Для получения хлорангидридов к-т, имеющих две и более двойных связей, следует брать $(COCl)_2$. Взаимодействием пеларгоновой к-ты (IX) с $(COBr)_2$ получен бромангидрид пеларгоновой к-ты (X). Рассмотрены способы получения жирных к-т с длинной цепью на основе ацетилена и его гомологов. Обсужден механизм р-ций присоединения хлорангидридов жирных к-т к ацетилену. Катализатором процесса является безводн. $AlCl_3$. При замене $AlCl_3$ на BF_3-эфират присоединение не идет. **X** присоединяется к ацетилену в присутствии безводн. $AlBr_3$. Наряду с основным продуктом р-ции **II** с ацетиленом — октил-β-хлорвинилкетоном (**XI**) выделен 3-кетоундецен-1-овый эфир IX (**XII**). Образование **XII** объясняется следующим образом: **II** омыляется, давая **IX**; **XI** теряет HCl, превращаясь в октилэтинилкетон; кетон присоединяет **IX**, давая **XII** (возможность последней р-ции доказана экспериментально). Омыление **XII** приводит к диметилацеталю ундеканон-3-аля (**XIII**). Последний легко образуется также при взаимодействии **XI** с CH_3OH. Р-цией **XIII** с фенилгидразином (XIV) получен 1-фенил-3- (или 5-)-октилпиразол (**XV**). 1 моль чистой жирной к-ты и 1,5 моля чистейшего $SOCl_2$ нагревали на бане 2 часа, выделяли хлорангидриды. Получены (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$): **I**, 92, 60—62/12, —, 1,4345; **II**, 92, 55—56/0,5 (92—93/12) —, 1,439; **III**, 95, 80/0,5 (135—137/14), —, 1,447; **IV**, 96, 151—153/13, —, 1,450; **V**, 96, 135—136/0,5, 14, —; **VI**, 95, 150—152/0,5 (186—189,5), 23, —; **VII**, 92, 92—93/1, —, 1,456. К 28,5 *г* расплавленной **VIII** прибавляли за 30 мин. 15 *мл* $SiCl_4$, выдерживали 2 часа при 70°, упаривали в вакууме при 20°, перегонкой выделяли 10 *г* **VI**. К 6 *г* перекристаллизованной Na-соли **VIII** в 50 *мл* абс. эфира добавляли 5 *г* $(COCl)_2$, выдерживали 1 час при 20°, фильтрат упаривали, оставался кристаллич. **VI**. 35 *г* $(COBr)_2$ прибавляли к 15 *г* **X** при охлаждении, кипятили 1 час, отгоняли избыток $(COBr)_2$, остаток встряхивали с чистой ртутью, перегонкой выделяли 14 *г* **IX**, т. кип. 74—76°/0,5 *мм*. Ацетилен, очищ. пропусканием через водн. и H_2SO_4- р-ры $K_2Cr_2O_7$ и хромпика, трубки с CrO_3, NaOH и P_2O_5, вводили при охлаждении в р-р 25 *г* $AlCl_3$ в 60 *г* **II**. Через 30 мин. добавляли еще 25 *г* $AlCl_3$ (через 1 час наступает растворение), затем пропускали ацетилен еще 1 час при 0° и 1 час при 10—15°, не допуская выделения HCl (охлаждение льдом). Смесь разлагали льдом и разб. HCl, извлекали эфиром, экстракт промывали насыщ. р-ром NaCl, получали **XI**, выход 70%, т. кип. 85—86°/0,5 *мм*, т. пл. 20°, $n^{20}D$ 1,466. Из остатка (16 *г*) после отгонки **XI** выделяли **XII**, т. кип. 160—165°/0,5 *мм*, т. пл. 53° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ (в гексане) 203,5 и 322—324 *mμ* (ξ 16780 и 44), $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 236 *mμ*. К 25 *г* **XI** в 50 *мл* абс. CH_3OH добавляли при охлаждении льдом 8,5 *г* KOH в 50 *мл* абс. CH_3OH, перемешивали еще 3 часа при 20° (pH 8—9), выливали в лед.-NaCl, извлекали эфиром, экстракт промывали р-ром NaCl, получали 18 *г* **XIII**, т. кип. 93—94°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,436 (в перегонную колбу добавляли немного диэтаноламина). К 0,02 моля **XIV** в спирте прибавляли 1 *г* H_2SO_4, 2 *мл* воды и 0,02 моля **XIII**, перемешивали 2 часа при 70°, подщелачивали NaOH, извлекали эфиром **XV**, т. кип. 132—133°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,537; хлоргидрат, т. пл. 76—77° (из абс. эф.)

А. Файнзильберг

57350. **Некоторые сложные эфиры γ-хлоркротилового спирта. Гефтер Е. Л.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 2, 495—497

С целью исследования влияния γ-хлоркротильной группы на свойства сложных эфиров синтезированы $CH_3CCl = CHCH_2OOCRCOOCH_2CH = CClCH_3$ (I). Вследствие сильного экранирования непредельных связей I перегоняются при довольно высоких т-рах в вакууме, не полимеризуясь. Замена в *н*-бутиловых эфирах двухосновных к-т каждого бутильного остатка на γ-хлоркротильный повышает т-ру кипения на 10—15° при 2—2,5 *мм* и т-ру вспышки на 10—20°. Взаимодействием 1560 *г* 1,3-дихлорбутена-2 с р-ром 1480 *г* Na_2CO_3 в 5,6 *л* воды 5 час. при 70—95° получен γ-хлоркротиловый спирт (II), выход 68%, т. кип. 159—161°, 88—90°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4660, d_4^{20} 1,1053. Смесь 100 *г* адипиновой к-ты, 218 *г* **II** и 2 *г* *n*-толуолсульфоновой к-ты перемешивают при 95—110°/70 *мм* 7 час. (до кислотного числа 5,6), нейтрализуют 2%-ным р-ром щелочи, промывают водой, упаривают в вакууме и перегонкой при 4 *мм* выделяют 10 *г* фракции с т. кип. 60—150°, 2 *г* фракции с т. кип. 150—188°, и I [R = $(CH_2)_4$], выход 82%, т. кип. 188—189°/4 *мм*, 160—162°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4818, d_4^{20} 1,1674. Аналогично синтезированы I (приведены R, т-ра р-ции в °С, время р-ции в часах, выход I в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $(CH_2)_8$, 65—100/70—80, 7, 80, 208—209/2—2,5, 1,4778, 1,1018; $(CH_2)_2S(CH_2)_2$, 65—105/60—80, 5, 78, 200—202/4, 1,5095, 1,1650; *o*-C_6H_4 (получен из фталевого ангидрида), 90—110/70—75, 12, 50, 189—191/2—2,5, (т. застыв. 14—15), 1,5380, 1,2412.

В. Тынянкина

57351. **Синтез оптически активных форм 2-метилоктадекановой кислоты и 2,5-диметиладипиновой кислоты из энантиомеров метилового эфира 2-метил-3-карбоксипропионовой кислоты. Стельберг** (Synthesis of the optically active forms of 2-methyloctadecanoic acid and 2,5-dimethyladipic acid from the enantiomers of methyl 2-methyl-3-carboxypropanoate. Ställberg Gunnel), Arkiv kemi, 1958, **12**, № 2, 153—159 (англ.)

Методами анодной конденсации энантиомеров $HOOCCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (I) с пальмитиновой к-той (II) получены оптически активные формы $CH_3(CH_2)_{15}CH(CH_3)COOCH_3$ (III) и $CH_3OOCCH(CH_3)(CH_2)_2CH(CH_3)COOCH_3$ (IV), из которых омылением получены оптически активные формы соответствующих к-т (V) и (VI). Р-р 0,061 *г-атома* Na в 200 *мл* CH_3OH, со-

держащий по 0,034 моля (+)-I и II, подвергают электролизу (1—1,5 *а*, 130 мин.) при Hg-катоде и Pt-аноде, отфильтровывают при 20° *н*-$C_{30}H_{62}$, фильтрат разбавляют водой, экстрагируют эфиром, экстракт промывают р-ром Na_2CO_3, выделяют: 1) 0,73 *г* неочищ. (—)-2*d*, 5*l*-IV, т. кип. 63°/0,1 *мм*, из которого омылением р-ром KOH в водн. спирте выделено 0,47 *г* (—)-2*d*, 5*l*-VI, т. пл. 104,7—105,3° (из эф.-петр. эф., 1 : 2), $[\alpha]^{25}D$ —25,1 ± 0,4°; 2) 2,68 *г* неочищ. (—)-III, т. кип. 138—139°/0,1 *мм*, который при омылении р-ром KOH в водн. спирте и кристаллизации продукта омыления из смеси CH_3OH и воды (10 : 1), а затем вымораживанием из петр. эфира дает 0,5 *г* (—)-V, т. пл. 54,7—55°, $[\alpha]^{25}D$ —9,4 ± 0,3°. Из (—)-2*d*, 5*l*-VI и CH_2N_2 в эфире получен чистый (—)-2*d*, 5*l*-IV, $n^{25}D$ 1,4280, $[\alpha]^{25}D$—28,6 ± 0,4°, а из (—)-V и CH_2N_2 — чистый (—)-III, $n^{25}D$ 1,4417, $[\alpha]^{25}D$ —12,1 ± 0,3°. Аналогично электролизом смеси (—)-I и II (по 0,046 моля) в р-ре 0,083 *г-атома* Na в 200 *мл* CH_3OH получены: 1) 1,7 *г* неочищ. (+)-2*l*, 5*d*-IV, т. кип. 62—64°/0,1 *мм*, из которого омылением получен (+)-2*l*, 5*d*-VI, т. пл. 104,7—105,3° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +25,0 ± 0,4°; 2) 1,36 *г* неочищ. (+)-III, т. кип. 143—144°/0,1 *мм*, который при омылении дает 0,67 *г* (+)-V, т. пл. 54,7—55,0° (из CH_3OH и петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +9,3 ± 0,3°. Из (+)-2*l*, 5*d*-VI и CH_2N_2 в эфире получен чистый (+)-2*l*, 5*d*-IV, $n^{24}D$ 1,4288, $[\alpha]^{25}D$ +28,0 ± 0,4°, а из (+)-V и CH_2N_2 — чистый (+)-III, $n^{25}D$ 1,4422, d_4^{25} 0,859, $[\alpha]^{25}D$ +12,3°. Электролизом смеси *рац*-I и II аналогично описанному и гидролизом фракции, содержащей *рац*-III, получена *рац*-V, т. пл. 55,4—55,7° (из CH_3OH, CH_3COOH, затем петр. эф.). Установлено, что (+)-V и (—)-V превращаются в расплавленном состоянии в низкоплавкие формы, т. пл. 43°. Последние взаимно превращаются в высокоплавкие формы, т. пл. 54,7—55,0° при медленном нагревании. Приведены ИК-спектры (—)-V (высокоплавкой и низкоплавкой форм) и *рац*-V. Дана диаграмма плавкости бинарной системы (—)-V и (+)-V.

В. Руденко

57352. **Улучшенный метод приготовления оксимино-, формамидо- и ацетамидомалонатов.** **Шоу, Нолан** (Improved preparation of diethyl oximino-, formamido- and acetamidomalonates. Shaw Kenneth N. F., Nolan Chris), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1668—1670 (англ.)

Диэтилмалонат (I) под действием $NaNO_2$ и CH_3COOH превращается в диэтилоксиминомалонат (II), который выделяется в виде комплекса (III) с CH_3COONa (3 : 1). III восстанавливают Zn в присутствии HCOOH в диэтилформамидомалонат (IV), а в присутствии CH_3COOH в диэтилацетамидомалонат (V). К 1 молю I в 3 молях лед. CH_3COOH при 0—5° и сильном перемешивании за 3—4 часа добавляют 3 моля $NaNO_2$ в 250 *мл* воды, перемешивают еще 20 час. при 20°, в-во извлекают CH_2Cl_2 (VI) и после высушивания и упаривания остаток, растворенный в **VI**, встряхивают с 40 *г* CH_3COONa, к фильтрату добавляют петр. эфир до кристаллизации, выход III 93%, т. пл. 87—88°. 0,0616 моля III кипятят 10 мин. с 800 *мл* сухого эфира, промывают $NaHCO_3$, после упаривания в вакууме выделяют 97% II в виде масла. Смесь 0,098 моля II и 98 *мл* 0,05 н. C_2H_5ONa в абс. спирте упаривают досуха, получают 97% диэтилового эфира натроксимина малоновой к-ты, т. пл. 143° (разл.; из **VI**-петр. эф.). К р-ру 0,14 моля III в 600 *мл* 88%-ной HCOOH за 30 мин. при 95—103° добавляют 80 *г* Zn, фильтрат упаривают, в-во извлекают VI, промывают $NaHCO_3$ и упаривают, выход **IV** 87%, т. пл. 53—54° (из эф.-петр. эф.). Также из 0,14 моля III, 200 *мл* лед. CH_3COOH, 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 80 *г* Zn при 110—115° получают 100% **V**, т. пл. 96—97° (из циклогексана-этилацетата).

И. Котляревский

57353. **Гем-динитроэфиры. I. Получение и некоторые реакции α-окси-β,β-динитропропионовой и -масляной кислот.** **Киссингер, Мак-Куистион, Шварц, Гудман** (Gem-Dinitro esters. I. Preparation and some reactions of α-hydroxy-β,β-dinitropropionic and -butyric acids. Kissinger L. W., McQuistion W. E., Schwartz M., Goodman Leon), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1658—1662 (англ.)

Конденсацией динитрометана (I) и гем-динитроэтана (II) с глиоксиловой к-той (III) получены α-окси-β,β-динитропропионовая (**IV**) и α-окси-β,β-динитромасляная к-ты (**V**). При нагревании II с глиоксалем (**VI**) также образуется **V**, вместо ожидаемого тетранитрогександиола. Этиловые эфиры **IV** (**VII**) и **V** (**VIII**) получены конденсацией I и II с $C_2H_5OCH(OH)COOC_2H_5$ (IX). Получены α-ацетильные производные **VII**, **V**, **VIII** и метилового эфира **V**, а также α-трифторацетильное производное **V**. При взаимодействии **V** с PBr_3 образуется фосфатное производное **V**, вместо ожидаемой α-бромкислоты. **V** устойчива в кислых и нейтр. р-рах 0,17 моля **II**, 0,15 моля **III** и 2 капли конц. H_2SO_4 в 50 *мл* воды нагревают 6 час., извлекают эфиром, эфирный р-р упаривают, отгоняют **II**, остается **V**, выход 40%, т. пл. 101—102° (из 2-нитропропана-хлф. и затем из хлф.). Если нагревать 0,075 моля II и 0,05 моля 30%-ного водн. р-ра **VI** в 15 *мл* воды (70—75°, 8 час.), образуется **V** с выходом 32%. 0,09 моля **V**, 100 *мл* CH_3OH и 1,5 *г* конц. H_2SO_4 кипятят 7 час., упаривают, остаток растворяют в $CHCl_3$, из р-ра выделяют метиловый эфир **V**, выход 82%, т. пл. 40—42° (из изопропилового эф.-гексана). 0,035 моля **IX**, 0,038 моля **II** и 1 каплю конц. H_2SO_4 в 25 *мл* воды перемешивают 3 часа при 50°, извлекают эфиром **VIII**, выход 61%, т. пл. 44—45° (из CCl_4-гексана). Кипячением 0,01 моля **V** с 0,04 моля CH_3COCl в 5 *мл* $CHCl_3$ (2 часа) получена α-ацетокси-β,β-динитромасляная к-та (**X**), выход 96%, т. пл. 128—128,5° (из $CHCl_3$). Из 0,01 моля **V** и 10 *мл* $(CF_3CO)_2O$ (1 час при кипячении) образуется α-трифторацетокси-β,β-динитромасляная к-та, выход колич., т. пл. 131—131,5°, менее устойчивая, чем **X**. Кипячением 0 062 моля метилового эфира **V** со 100 *мл* CH_3COCl (6 час.) получен метиловый эфир **X**, выход 64%, т. кип. 89—91°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4480. Аналогично получен этиловый эфир **X**, выход 75%, т. кип. 106—107°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,4435. 0,01 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ смешивают с 0,01 моля **VIII** в 15 *мл* спирта при 10°, через 1 час отфильтровывают гидразиновую соль **II**, выход 69%, т. пл. 135—136° (разл.). Действием сухого NH_3 на **VIII** в C_6H_6 получена NH_4-соль **II**, выход 63%, т. пл. 117—118° (разл.). 0,072 моля III в 10 *мл* воды нейтрализуют 20%-ным р-ром KOH и прибавляют за 15 мин. к 0,072 моля K-соли I в 40 *мл* воды при 20°, через 2 часа подкисляют 20%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром **IV**, выход 66%, т. пл. 131,5—132° (из 2-нитропропана-хлф.). 0,028 моля **IV**, 50 *мл* CH_3OH и 5 капель конц. H_2SO_4 кипятят 16 час., выделяют метиловый эфир α-метокси-β,β-динитропропионовой к-ты, выход 55% т. пл. 60—61° (из изопропилового эф.-гексана). Нагревают смесь 0,04 моля **IX** и 0,04 моля K-соли I в 20 *мл* воды, отфильтровывают K-соль **VII**, выход 90%, т. пл. 144° (разл.; из воды). К 0,12 моля этой соли добавляют 200 *мл* воды, подкисляют 20%-ной H_2SO_4, получают **VII**, выход 94%, $n^{25}D$ 1,4573. К 0,04 моля K-соли **VII** в 100 *мл* спирта добавляют 0,028 моля конц. H_2SO_4 при 5°, кипятят 7 час., выделяют этиловый эфир α-этокси-β,β,-динитропропионовой к-ты, выход 74%, т. кип. 89—91,5°/0,7 *мм*. $n^{25}D$ 1,4397. 15 *мл* $(CF_3CO)_2O$ прибавляют к 0,024 моля **VII** в 0,028 моля CH_3COOH при охлаждении льдом, поднимают за 1 час т-ру до 20°, упаривают, получают этиловый эфир α-ацетокси-

β,β-динитропропионовой к-ты (XI), выход 89%, т. пл. 54—54,5° (из бал.-гексана). К 0,05 моля К-соли VII в 50 *мл* CH_2Cl_2 добавляют при охлаждении льдом 0,07 моля Cl_2 в 50 *мл* CH_2Cl_2, через 15 мин. фильтруют, упаривают, получают этиловый эфир α-окси-β-хлор-β,β-динитропропионовой к-ты, выход 94%, т. кип. 70°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4419, который при действии CH_3COCl (кипячение, 4 часа) дает этиловый эфир α-ацетокси-β-хлор-β,β-динитропропионовой к-ты, выход 30%, т. кип. 67—69°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,4484. Последний при обработке KJ (в водн. CH_3OH) и затем 20%-ной H_2SO_4 дает XI; К-соль, т. пл. 122° (разл.). При действии избытка 35%-ного р-ра KOH на водн. р-р 2,2-динитропропандиола образуется К-соль 2,2-динитроэтанола; 15,1 *г* этой соли добавляют к р-ру 0,1 моля KOH в 80 *мл* воды, за 5 мин. прибавляют 0,18 моля 30%-ной H_2O_2 (т-ра возрастает до 45°), нагревают 40 мин., добавляют за 15 мин. еще 0,18 моля H_2O_2, нагревают 15 мин., отфильтровывают К-соль I. Все К-соли хранят только во влажном состоянии и непродолжительное время. А. Файнзильберг

57354. **Специфические протоноакцепторы как вспомогательные основания при реакциях алкилирования и дегидрогалогенирования. Хюниг, Киссель** (Spezifische Protonenacceptoren als Hilfsbasen bei Alkylierungs- und Dehydrohalogenierungsreaktionen. Hünig Siegfried, Kiessel Max), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 380—392 (нем.)

При алкилировании аминов и синтезе олефинов из алкилгалогенидов или α-галоидэфиров используют в качестве вспомогательных оснований (ВО) для связывания к-ты этилдиизопропиламин (I), этилдициклогексиламин (II) и три-(2-оксипропил-1)-амин (III), ВО сильные основания, практически не алкилируются. При их применении перечисленные р-ции протекают с лучшими выходами, чем описано ранее. 0,1 моля (*изо*-$C_3H_7)_2NH$ (IV) и 0,1 моля I нагревают (в отсутствие влаги воздуха) до 110°, за 0,5 часа прибавляют $(C_2H_5)_2SO_4$ (V), медленно нагревают до 140°. Через 3,5 часа охлаждают, прибавляют 0,3 моля $NH_2CH_2CH_2OH$, отгоняют IV (возврат 1 *г*), обрабатывают водой, амины перегоняют над KOH, выделяют I, выход 90%, т. кип. 127—128°. Без добавления I (130°, 5 час.) выход I 89%. 0,1 моля дициклогексиламина (VI) и 0,1 моля II нагревают до 90°, прибавляют V, нагревая до 110°. Через 2,5 часа при 80° подщелачивают, извлекают эфиром, перегоняют, возврат VI 3,3 *г*, выход II 91%, т. кип. 142—143°/13 *мм*. В отсутствие II (24 часа, 90°) выход II 96%. 0,1 моля $C_6H_5NH_2$, 0,22 моля *н*-C_4H_9Br и 0,3 моля III нагревают 2 часа при 100—110°, затем 2 часа при 180°, выделяют $C_6H_5N(C_4H_9)_2$ (VII), выход 95%, т. кип. 151°/15 *мм*. С I выход VII 97%, с II 97%. К 0,15 моля III, нагретого до 180°, прибавляют за 1 час 0,1 моля $C_8H_{17}Br$ и нагревают 14 час., из дистиллята выделяют октен-1 (VIII), выход 32%. С II выход VIII 99% (содержит 0,8% октена-2). 0,1 моля $C_{12}H_{25}Br$ и 0,15 моля II кипятят в течение 20 час. при 190°, из фильтрата выделяют додецен-1, выход 98%, который содержит 1,4% додецена-2. К 0,225 моля II при 140° прибавляют 0,15 моля 1,2-дибром-2-метилпропана (синтезирован по методу, описанному ранее, см. РЖХим, 1956, 46825), через 5,5 часа перегоняют (дистиллят А) (т-ра бани 140°), остаток перегоняют с паром, перегонкой органич. слоя дистиллята с дистиллятом А выделяют 1-бром-2-метилпропен-1 (IX), выход 77%; с III выход IX 58%. К 0,166 моля II при 80° прибавляют 0,126 моля *трет*-$C_5H_{11}Br$ и нагревают 1,5 часа, одновременно отгоняя 2-метилбутен (X), остаток обрабатывают абс. $C_6H_5CH_3$, из фильтрата выделяют X, выход 100% (содержит 77% 2-метилбутена-2 и 18% 2-метилбутена-1). С III выход X 88%. 0,2 моля ВО и 0,1 моля $CH_2CHClOCH_2CH_3$ кипятят 0,5 часа и перегоняют $CH_2{=}CHOC_2H_5$ (XI) (перечислены ВО, выход XI в %): $C_6H_5N(CH_3)_2$, 35; пиридин, 38; $(C_2H_5)_3N$, 47; III, 20; II, 80; I, 82. К 0,2 моля II при 100° прибавляют 0,1 моля $ClCH_2CH_2OC_4H_9$, кипятят 1 час, через ~12 час. (~ 20°) из фильтрата выделяют $CH_2{=}CHOC_4H_9$, выход 53%. 0,11 моля II и 0,1 моля $CH_2ClCHClOC_4H_9$ нагревают 30 час. при 60°, из фильтрата выделяют $ClCH{=}CHOC_4H_9$, выход 86%. Е. Караулова

57355. **Октакис- и нонакис-*цикло*-ε-аминокапроил. Цан, Кунде** (Octakis- und Nonakis-*cyclo*-ε-aminocaproyl. Zahn H., Kunde J.), Angew. Chem., 1958, 70, № 7, 189 (нем.)

Синтезированы циклич. октамер и нонамер ε-аминокапроновой к-ты: A_8 [I, где A = —NH$(CH_2)_5$CO—] и A_9 (II). Конденсацией $C_6H_5CH_2OCOA_2OH$ с $HCl \cdot HA_6OCH_3$ (III), (т. пл. 198°) получен $C_6H_5CH_2OCOA_8OCH_3$ (т. пл. 178°), превращенный в гидразид $C_6H_5CH_2OCOA_8NHNH_2$ (т. пл. 198°). Последний после отщепления карбобензоксигруппы и превращения в азид циклизован в водн. HCOOH при pH 8 в I, очищен с помощью ионита, выход I 25%, т. пл. 226—230°. Аналогично из $C_6H_5CH_2OCOA_3OH$ и III через $C_6H_5CH_2OCOA_9OCH_3$ (т. пл. 184°) и $C_6H_5CH_2OCOA_9NHNH_2$ (т. пл. 205°) получен II, выход 22%, т. пл. 224—226°. А. Берлин

57356. **Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 9. Четвертичные аммониевые соли виниловых эфиров этаноламинов. Шостаковский М. Ф., Чекулаева И. А.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 2, 204—209

С целью исследования реакционной способности двойной связи $CH_2{=}CHOCH_2CH_2NR_2$ (I) и исключения влияния NH_2-группы присоединением RX (где X — галоид) к азоту синтезированы I (а R = C_2H_5, б R = C_6H_5) и $(CH_2{=}CHOCH_2CH_2)_3N$ (II), а также продукты присоединения CH_3J, C_2H_5J и C_2H_5Br к Iа: $[CH_2{=}CHOCH_2CH_2N(CH_3)(C_2H_5)_2]J$ (III), $[CH_2{=}CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_3]J$ (IV) и $[CH_2{=}CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_3]Br$ (V). При синтезе III—V при 20° RX не присоединяются по двойной связи, что подтверждено гидролизом III—V 2%-ной H_2SO_4 с образованием с колич. выходом CH_3CHO и $[HOCH_2CH_2NR_3]X$. Iб не реагирует с CH_3J даже при 40°. II с RX дает $[(CH_2{=}CHOCH_2CH_2)_3NR]X$, который под действием ионных катализаторов легко полимеризуется. Вследствие легкости гидролиза III—V они не подвергаются превращению по ионному механизму. III—V при нагревании до 150° разлагаются, что осложняет их полимеризацию. Последнюю проводили при т-ре плавления соли с $FeCl_3$, конц. HCl и эфиратом BF_3, при этом установлено, что $FeCl_3$ не вызывает полимеризацию, а HCl и эфират BF_3 способствуют гидролизу и распаду. При нагревании III и IV с CH_3COOH при 50—60° получены $[CH_3CH(OCOCH_3)OCH_2CH_2NR_3]$ X (VI). III — V под влиянием 2% динитрила азоизомасляной к-ты при 60° в спирт. р-ре сополимеризуются с метилметакрилатом. К р-ру 0,14 моля Iа (т. кип. 155—157°, $n^{20}D$ 1,4325) в 25 *мл* безводн. эфира прибавляют по каплям 0,14 моля CH_3J (т. кип. 42—43°) при перемешивании, смесь выдерживают определенное время при 25—30°, отфильтровывают, промывают эфиром и сушат в вакууме над щелочью, выделяют III, выход через 4 часа р-ции 19—20%, через 22 часа 72—74%, через 3 дня 77—80%, т. пл. 89—90°. III гидролизуют 2%-ной H_2SO_4 за 30 мин. на 98,9%. Аналогично из 0.19 моля Iа и 0,24 моля C_2H_5J (т. кип. 72°) при 16° через 8 час. выделяют IV, выход 10%, т. пл. 100—101°. Смесь 0,14 моля Iа и 0,14 моля C_2H_5Br (т. кип. 38—39°) выдерживают 7 дней при 20°, выделяют V, выход 2,5%, через 21 день 15%, т. пл. 94—95°. Р-р 0,04 моля III в 0,04 моля лед. CH_3COOH нагревают 5 час. при 70—

80°, реакционную смесь растворяют в ацетоне, эфиром высаживают 3,7 *г* VI [$R_3 = CH_3(C_2H_5)_2$, X = J], т. пл. 101—102° (из CH_3OH осаждали эфиром), из маточного р-ра дополнительно выделяют 3,1 *г* неочищ. VI. Аналогично из 0,04 моля IV получено 1,4 *г* VI (R = C_2H_5, X = J), т. пл. 110—111°. К р-ру 7—8 *г* III — V в 5—7 *мл* спирта добавляют каплю конц. HCl или H_2SO_4, получают [$HOCH_2CH_2NR_3$]X, выход 90—95% (приведены R, X, т. пл. в °C): $R_3 = CH_3(C_2H_5)_2$, J, 255—256; C_2H_5, J, 259—260; C_2H_5, Br, 256—257. Сообщение 8 см. РЖХим, 1957, 54350. В. Тынянкина

57357. Исследование диазометанов. X. Об образовании диазометана из метиламина и хлористого нитрозила. **Мюллер, Рундель** (Untersuchungen an Diazomethanen. X. Über die Bildung von Diazomethan aus Methylamin und Nitrosylchlorid. **Müller Eugen, Rundel Wolfgang**), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 466—468 (нем.)

При взаимодействии CH_3NH_2 (I) с NOCl (II) в эфире образуется CH_2N_2 (III). Предполагаемый механизм образования III — через стадию «диазотат»-аниона $[CH_3NN{=}O]^-$, образующегося, в свою очередь, в результате взаимодействия II с 3 молекулами I. К 50 *мл* эфирн. р-ра 0,04—0,045 моля I (атмосфера N_2) при —80° за 1—2 часа прибавляют охлажд. до 0° р-р 0,012—0,015 моля II в 50 *мл* абс. эфира, эфирн. р-р сливают и прибавляют к избытку эфирн. р-ра *н*-нитробензойной к-ты, выделяют метил-*м*-нитробензоат, выход (неочищ.) 23—25% (на II). Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 36110. Е. Караулова

57358. Химия ацетиленовых эфиров. XXVII. Реакции 1,1-диазидо-1-этоксиэтана с нуклеофильными реагентами. **Синнема, Аренс** (Chemistry of acetylenic ethers. XXVII. Reactions of 1,1-diazido-1-ethoxyethane with nucleophilic reagents. **Sinnema Y. A., Arens J. F.**), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 949—961 (англ.)

Сильные нуклеофильные реагенты при взаимодействии с 1,1-диазидо-1-этоксиэтаном (I) замещают обе азидогруппы; слабые реагируют при нагревании. При действии HN_3 происходит восстановительное отщепление азидогруппы с образованием ненасыщ. альдегидов. К 3,45 *г* Na в 100 *мл* абс. спирта добавляют 0,15 моля этилмеркаптана (II) и после охлаждения по каплям 0,075 моля I, через 1 час при 20° выделяют 90% NaN_3 и 5,3 *г* 1,1-*бис*-этилтио-1-этоксиэтана (III), т. кип. 102—102,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4948. Та же р-ция в III без спирта дает лишь диэтилсульфид и этилацетамид. Взаимодействием 0,4 *г* III и 1,8 *г* анилина (IV) (130—170°, 7 час.) получают 70% N,N-дифенилацетамидина, т. пл. 131—132° (из сп.). 0,089 моля 1-этоксипропина и р-р 0,332 моля HN_3 в 75 *мл* C_6H_6 при 20° за 20 час. дают 37% 1,1-диазидо-1-этоксипропана (V), т. кип. 46—47°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4483. Из 0,024 моля V и 12 *г* IV (80—90°, 14 час.) выделяют 40% 1-фенил-5-этилтетразола, т. пл. 46,5—47,5° (из водн. сп., 2 : 1). Взаимодействием 0,075 моля I в 25 *мл* толуола с 0,258 моля II (60°, 6 час.) и стоянием 48 час. получают 17% 5-метилтетразола, т. пл. 145—146° (из амилацетата). По 0,1 моля I и CH_3COOH нагревают в 15 *мл* сухого C_6H_6 9 час. от 65 до 85°, получают 0,7 *г* смеси 1-азидо-1-этоксиэтана (VI) и 1-этокси-1-ацетоксиэтана (VII), которая при гидролизе в спирт. H_2SO_4 с 2,4-динитрофенилгидразином (VIII) дает 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) ацетальдегида, т. пл. 143—144,5°, и 4,3 *г* VII, т. кип. 55—56°/45 *мм*, $n^{20}D$ 1,3927; кроме того, выделено 2,65 *г* этилового эфира N-ацетилглицина, т. пл. 47—48° (из абс. сп.). Из 0,044 моля I и 0,045 моля CH_3COOH в 10 *мл* сухого C_6H_6 при 65—85° за 12 час. получают 1,3 *г* этилового эфира N-ацетилаланина, т. кип. 129—131°/10 *мм*, т. пл. 38—39° (из хлф.). Взаимодействием 0,1 моля I и 0,1 моля пропионовой к-ты в 15 *мл* сухого C_6H_6 при 60—80° за 7 час. получают 1 *г* этилового эфира N-пропионилглицина, т. кип. 131—133°/4 *мм*, т. пл. 51—52°. Из 0,01 моля I и 0,029 моля HN_3 в 6,5 *мл* бзл. при 75—85° за 9 час. получают 20% VI. Смесь 0,055 моля 1-этокси-3-метилбутин-1-ола-3, 0,256 моля HN_3 в 60 *мл* C_6H_6 при 15—70° за 8 час. дает 5,6 *г* 1-азидо-1-этокси-3-метил-3-оксибутана, т. кип. 96—97°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4453, который при гидролизе в спирт. H_2SO_4 с VIII дает ДНФГ β-метилкротонового альдегида, т. пл. 177—178° (из сп.). Также из 1-этоксибутин-1-ола-3 и HN_3 получают 1,7 *г* 1-азидо-1-этокси-3-оксибутана, т. кип. 94—95°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4435, который со спирт. H_2SO_4 и VIII дает ДНФГ кротонового альдегида, т. пл. 183—185° (из сп.). Нагреванием 0,05 моля фенилазида с 0,154 моля тиофенола (160—180°, 0,5 часа) получают 58% дифенилдисульфида, т. пл. 57—58,5° (из сп.), и 54% анилина. Сообщение XXVI см. РЖХим, 1958, 46660. Е. Домнина

57359. Химия ацетиленовых эфиров. XXVIII. α,α-Дихлордиэтиловый эфир и его использование для приготовления хлористых ацилов. **Хеслинга, Катерберг, Аренс** (Chemistry of acetylenic ethers. XXVIII. α,α-Dichlorodiethyl ether and its use for the preparation of acyl chlorides. **Heslinga L., Katerberg G. J., Arens J. F.**), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 969—981 (англ.)

α,α-Дихлордиэтиловый эфир (I), полученный прибавлением 2 *экв* HCl к этоксиацетилену (II), с карбоновыми к-тами (III) образует хлористые ацилы (IV). Полученный из трихлорэтилена α,α,β-трихлордиэтиловый эфир (V) при р-ции с III также дает IV. Из р-ра 1,67 моля II в 700 *мл* абс. эфира и сухого HCl-газа при перемешивании и т-ре от —5 до +5° получают 73% I, т. кип. 104,5—105,5°, $n^{20}D$ 1,4261, $d_{20,8}^{21}$ 1,121. К 0,07 моля III по каплям за 5—10 мин. прибавляют 0,07—0,085 моля I, кипятят 30 мин. при 125—135°, охлаждают, получают соответствующий IV, этилацетат и HCl-газ. Проведены следующие р-ции I с III (перечисляются к-та, т-ра р-ции в °C, выход IV в %, его т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): CH_3COOH, 20, 70, 52—53, 1,3889; $CH_3(CH_2)_2COOH$ (VI), 40, 69, 101—103, 1,4117; $CH_3(CH_2)_6COOH$, 65, 97, 85—86,5/15, 1,4350; $CH_2{=}CHCOOH$, 20, 61, —, — (анилид, т. пл. 104,5—106°); $CH_3CH{=}CHCOOH$, 45, 79, 122—126, 1,4570; C_6H_5COOH (VII), 80, 85, 84,5—85,5/17, 1,5526; $C_6H_5CH_2COOH$ (VIII), 35, 86, 103—104/19, 1,5323; 3,5-динитробензойная к-та, 105, 76, 204,5/20, — (т. пл. 65,5—67,5°); $C_6H_5CH{=}CHCOOH$ (IX), 80, 91, 130,5—133,5/13, — (т. пл. 33—35°); фталилглицин, 100, 96, —, — (т. пл. 85—86,5°); фталил-L-лейцин, 80, 100, —, — (анилид, 78%, т. пл. 153,5—155°); $(COOH)_2$ разлагается с выделением CO, CO_2 и HCl; $HOOC(CH_2)_2COOH$, 110—120, 21, 88—91/15, — (дианилид 68%, т. пл. 225—226°) и 65% ангидрида (к-ту прибавляют к I). Р-р 0,72 моля α,β-дихлорвинилэтилового эфира (X) (получение см. Stephens O. C., J. Soc. Chem. Ind., 1924, 43, т. 313/4, 328/8) в 100 *мл* абс. эфира насыщают HCl-газом 2,5 часа при т-ре от —9 до +5°, выдерживают при 0° неделю, получают 88% V, т. кип. 51—52°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4605, $d_{21,3}^{17}$ 1,314. При взаимодействии V с III получают IV (перечисляются к-та, т-ра р-ций в °C, выход IV в %): VII, 105, 72; VIII, 70, 88; IX, 105, 94. Кипячением (4 часа) 96 ммоля V с 7,5 ммоля $AlCl_3$ получают 66% монохлорацетилхлорида, т. кип. 105—106°. Также из I и $AlCl_3$ получают 57% CH_3COCl. Разложением V без $AlCl_3$ получают в основном X. Из 0,11 моля этилового эфира этоксидихлорацетата и 0,1 моля VI перемешиванием 5,5 часа при 110—115° и 30 мин. при 155° получают 59% $CH_3(CH_2)_2COCl$ и 17,9 *г* неочищ. диэтилоксалата, т. кип. 80—95°/15 *мм*. Приведены ИК-спектры I и V.

Строение I и V доказано их взаимодействием с C_2H_5ONa, H_2O и I с CH_3COONa. А. Волков

57360. **Химия ацетиленовых эфиров. XXIX. Реакции ацетиленовых эфиров с некоторыми ароматическими изоцианатами. Образование производных 2-хинолона.** Ньювенхёйс, Аренс (Chemistry of acetylenic ethers. XXIX. Reactions of acetylenic ethers with some aromatic isocyanates. Formation of derivatives of 2-quinolone. Nieuwenhuis J., Arens J. F.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 999—1004 (англ.)

Фенилизоцианат (I) (0,038 моля) в CH_3NO_2 (10 *мл*) медленно реагирует с $C_2H_5OC{\equiv}CH$ (0,043 моля) при 18° и через 6 недель дает 42% 4-этоксихинолона-2 (II), т. пл. 225° (из сп.-бзл.). В эфире или диоксане выход 5%, без р-рителя 20%. Из 0,02 моля *n*-толилизоцианата через 3 недели получают 1,1 *г* 4-этокси-6-метилхинолона-2, т. пл. 225,5—227° (из бзл.). Строение II доказано метилированием (кипячение с NaOH и CH_3J с CH_3OH, упаривание и извлечение $CHCl_3$) в 4-этокси-1-метилхинолон-2 (III), т. пл. 87,5—88° (из петр. эф.); дигидрат, т. пл. 49°, и превращением III (кипячение с 20%-ной HCl 2,5 часа) в 4-окси-1-метилхинолон-2, т. пл. 258,5—259° (из воды). 0,076 моля I в эфире прибавляют при т-ре от —15 до —20° к $C_2H_5SC{\equiv}CMgBr$ (из 0,1 моля $C_2H_5SC{\equiv}CH$ и 48 *мл* 2,46 *M* C_2H_5MgBr) и размешивают при 0° 1 час. Выход $C_6H_5NHCOC{\equiv}CSC_2H_5$ 51%, т. пл. 75—75,5° (из бзл.-петр. эф.). С $C_2H_5SC{\equiv}CLi$ выход ниже. $C_2H_5OC{\equiv}CLi$ с I дает масло, содержащее, по-видимому, неустойчивый $C_6H_5NHCOC{\equiv}COC_2H_5$, и тример I, т. пл. 273°. Даны УФ- и ИК-спектры полученных соединений. М. Шварцберг

57361. **О разделении комплексов мочевины с неразветвленными углеводородами путем экстракционной кристаллизации.** Гу И-цзянь, Ян Кэ-цзюй, Ли Жэнь-тао, Цзинь Чжэнь-шэн, Цзэн Сянь-моу (Koo Yi-chein, Yen Ko-chu, Nee Jen-tou, Chin Cheng-sheng, Tseng Hsien-mou), Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1957, 2, № 1, 73—76 (кит.)

Приведено описание лабораторных опытов по получению крупных легкофильтрующихся кристаллов комплекса мочевины с углеводородами прямой цепи. Добавление поверхностноактивных в-в способствует более селективному извлечению *н*-парафинов, а также способствует образованию крупной формы комплексов. Сун Ин-чжу

57362. **Озонирование третичных аминов (фосфинов и арсинов), а также тиоэфиров и дисульфидов.** Хорнер, Шефер, Людвиг (Ozonisierung von tertiären Aminen (Phosphinen und Arsinen) sowie Thioäthern und Disulfiden. Horner Leopold, Schaefer Heinz, Ludwig Werner), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 75—81 (нем.)

Алифатические третичные амины (I) в виде оснований (но не солей) легко окисляются в окиси аминов (II) при пропускании через р-р 0,02 моля I в 100 *мл* $CHCl_3$ 2%-ной смеси O_3 с O_2 (—50°). II переводят в HCl-соль (очень гигроскопичны), из водн. р-ра которой осаждают пикрат II. Получены пикраты II (исходный амин, выход в %, т. пл. в °С): $(C_4H_9)_3N$, 70, 109; $CH_3N(C_4H_9)_2$, 92, 72; $(C_2H_5)_2NC_4H_9$, 87, 63; $(OHCH_2CH_2)_3N$, 25, 118; $(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$, 82, 154; N-этилпиперидин, 78, 144—145; N-бензилпиперидин, 81, 127—128; N-фенэтилпиперидин, 12,5, 122; $(CH_3)_2NC_6H_{11}$-*цикло*, 68 (хлоргидрат). Сульфиды RSR′ окисляются в сульфоксиды RSOR′ (III) и далее в сульфоны RSO_2R' (IV), при этом арилалкилсульфиды реагируют труднее диалкилсульфидов, ароматич. RSR′ дают только III, а эфиры тиокислот не окисляются совсем. Озонирование дисульфидов $(C_6H_5S)_2$ и $(C_6H_5CH_2S)_2$ приводит к эфирам $C_6H_5SO_2SC_6H_5$ (23%) и $C_6H_5CH_2SO_2SCH_2C_6H_5$ (86%). Озонирование RSR′ проводится путем титрования в р-ре CH_2Cl_2, перегиб кривой поглощения O_3 указывает на окончание первой стадии р-ции. Получены III (приведены R, R′, выход в %): CH_3, C_6H_5, 92 (т. кип. 137°/13 *мм*); C_6H_5, C_6H_5, 84; CH_2COOH, CH_2COOH, 94 (в водн. р-ре). То же для IV: *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 98; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 85 (т. кип. 120°/13 *мм*); *изо*-C_5H_{11}, *изо*-C_5H_{11}, 85; R + R′ = $(CH_2)_4$, 84; CH_3, C_6H_5, 100. Соответствующие окиси получены также из $(C_6H_5)_3P$ и $(C_6H_5)_3As$. Не удалось получить определенных продуктов р-ции при озонировании $CH_3C_6H_4N(CH_3)_2$ (*n*- и *м*-), $C_6H_5N(C_2H_5)C_6H_5$, $(CH_3)_2NC_{10}H_7$ (α- и β-), N-этоксиэтил-N-фенилбензиламина, некоторых замещ. пиперидинов, морфолинов и шиффовых оснований. Г. Кондратьева

57363. **Синтез некоторых ацеталей тиодиальдегидов.** Гурвич С. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2888—2890

Нагреванием ацеталей моногалоидальдегидов с $Na_2S\cdot 9H_2O$ в водн. спирте (3—6 час., 100—160°) синтезированы ацетали тиодиальдегидов (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $[(RO)_2CHCH_2]_2S$ (I), R = CH_3, 68, 115—116/6 (125/10), 1,4590, 1,0781; R = C_2H_5, 67, 131/5 (126/4), 1,4495, 0,9876; $(RO)_2$ = OCH_2CH_2O, 30, 136,5—138/4, 1,4945, 1,2028; $[(C_2H_5O)_2CHCH_2CHR']_2S$, R′ = H, 60, 152—154/4, 1,4511, 0,9785; R′ = CH_3, 31, 149—154/3, 1,4570, 0,9628. Исходные $(RO)_2CHCH_2Br$ получены взаимодействием Br_2 и $CH_2{=}CHOCOCH_3$ в ROH: R = CH_3, 55, 51,5—52,5/19, 1,4460, 1,4397; R = C_2H_5, 51, 62—63/15, —, —; $(RO)_2$ = OCH_2CH_2O, 28, 63—66/9, 1,4800, 1,6172; $(C_2H_5O)_2CHCH_2CHR'Cl$ — взаимодействием $CHR'{=}CHCHO$ и C_2H_5OH, насыщ. HC: R′ = H, 28, 58—62/8, 1,4189, 0,9733; R′ = CH_3, 20, 69—71/11, 1,4189, 1,9719. I являются эффективными пенообразователями при флотации полиметаллич. руд. М. Шварцберг

57364. **Изотиоцианаты. XXVI. ω-Метилтиоалкилизотиоцианаты с прямой цепью и некоторые производные.** Кер, Кристенсен (Isothiocyanates. XXVI. Straight-Chain ω-methylthioalkyl isothiocyanates and some derivatives. Kjaer Anders, Christensen Bo), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1298—1307 (англ.)

Синтезированы ω-метилтиоалкиламины и действием тиофосгена (I) превращены в ω-метилтиоалкилизотиоцианаты $CH_3S(CH_2)_nNCS$ (A) (n = 2—9), которые при взаимодействии с NH_3 и бензиламином (II) дают кристаллич. производные тиомочевины и бензилтиомочевины соответственно $CH_3S(CH_2)_nNHCSNH_2$ (Б) и $CH_3S(CH_2)_nNHCSNHCH_2C_6H_5$ (В). Р-цией ω-метилтиоалкиламинов с фенилизотиоцианатом (III) получены кристаллич. производные фенилтиомочевины $C_6H_5NHCSNH(CH_2)_nSCH_3$ (Г). Путем сравнения с синтетич. препаратом (по ИК-спектру и т-ре плавления) найдено, что продукт ферментативного расщепления глюкозида *Arabis alpina* L. представляет собой 1-бензил-3-(9-метилтиононил)-мочевину (IV), на основании чего маслу, выделенному из глюкозида *Arabis alpina* L., приписана структура (—)-9-метилсульфинилнонилизотиоцианата. 27 *г* CH_3SH пропускали в р-р CH_3ONa (13 *г* Na, 350 *мл* CH_3OH), добавляли 75 *г* 6-хлоргексанола (V), кипятили 3 часа, выделено 71 *г* 6-метилтиогексанола (VI), т. кип. 125°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4821. К 69 *г* VI в 40 *мл* $CHCl_3$ при кипении прибавляли за 2 часа 58 *г* $SOCl_2$, получали 6-хлоргексилметилсульфид (VII), выход 81%, т. кип. 103—104°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4818. 30 *г* VII и 36,5 *г* калийфталимида в 310 *мл* диметилформамида перемешивали 5 час. при 100°, получали N-(6-метилтиогексил)-фталимид (VIII), выход 84%, т. пл. 51° (из пентана). 39 *г* VIII и 7,8 *г* 90%-ного $NH_2NH_2\cdot H_2O$ в 250 *мл* спирта кипятили 1 час, затем еще 1 час с 400 *мл* 7 н. HCl, выделяли 6-метилтиогексиламин (IX), т. кип. 104—105°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4814. Р-цией 1,5 моля IX с 1 молем 6-метилтиогексилизотиоцианата в эфире по-

лучена 1,3-*бис*-(6-метилтиогексил)-тиомочевина (X), т. пл. 41° (из водн. сп.). По аналогии с превращением V → VI → VII → VIII → IX → X получены (приведены выходы в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{25}D$): 8-метилтиооктанол, 80, 143—145/10, —, 1,4788; 8-хлороктилметилсульфид, 73, 86/0,2, —, 1,4783; N-(8-метилтиооктил)-фталимид, 90, —, 46 (из гексана), —; 8-метилтиооктиламин, —, 133/10, —, 1,4780; 1,3-*бис*-(8-метилтиооктил)-тиомочевина, —, —, 52 (из водн. сп.), —; 9-метилтиононанол, 82, 161/12, 17, 1,4783; 9-хлорнонилметилсульфид, —, 96/0,1, —, 1,4775; N-(9-метилтиононил)-фталимид, ~ 100, —, —, 69 (из водн. сп.); 9-метилтиононониламин, 80, 145/11, —, —; 1,3-*бис*-(9-метилтиононил)-тиомочевина, —, —, 60 (из водн. сп.), —; 9-метилтиононониламин превращен в N-(9-метилтиононил)-бензамид, т. пл. 50° (из водн. сп.). Р-цией 16 *г* VII с 7 *г* NaCN в 35 *мл* полиэтиленгликоля (т-ра поднимается от 180 до 210° за 30 мин.) синтезирован 7-метилтиогептаннитрил (XI), выход 68%, т. кип. 135—137°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4755. Из 9,8 *г* XI действием 5 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира (в атмосфере N_2) получали 7-метилтиогептиламин, выход 75%, т. кип. 118°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4799. Последний превращен в 1,3-*бис*-(7-метилтиогептил)-тиомочевину, т. пл. 45° (из водн. сп.). Для получения А (выход не более 50%) к 0,02 моля I в 20 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,02 моля ω-метилтиоалкиламина и 12 *мл* 5%-ного $NaHCO_3$, встряхивают 10 мин.; получены А (приводятся значения *n*, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): 2, 85/2, 1,5767; 3, 121/12, 1,5610; 4, 136/12, 1,5518; 5, 155/10, 1,5422; 6, 119/0,5, 1,5336; 7, 117/0,3, 1,5274; 8, 122/0,3, 1,5242; 9, 130/0,2, 1,5189. При оставлении А на 12 час. в CH_3OH, насыщ. NH_3 при 20°, образуются Б, выход ~ 100% (приведены значения *n*, т. пл. в °С): 2, 68 (из водн. сп.); 3, 66—67 (из этилацетата-пентана); 4, 53 (из $CHCl_3$-пентана); 5, 67,5 (из $CHCl_3$-пентана); 6, 73 (из водн. сп.); 7, 79 (из водн. сп.); 8, 76 (из водн. сп.); 9, 88 (из водн. сп.). Р-цией А с 1,5 моля II в эфире при 20° получены В [приведены значения *n*, т. пл. в °С (из водн. сп.)]: 2, 59; 3, 57; 4, 77—78 (из этилацетата-пентана); 5, 56—57; 6, 45; 7, 64; 8, 59; 9, 73 (XII); 10, 73. 581 *мг* XII нагревают с 585 *мг* $AgNO_3$ в водн. спирте, добавляют 1 н. NaOH до pH 7, фильтрат разбавляют водой, выпадает IV, т. пл. 99,5° (из этилацетата). Кипячением ω-метилтиоалкиламинов с небольшим избытком III (2 часа) получены Г [приводятся значения *n*, т. пл. в °С (из водн. сп. с добавлением разб. HCl)]: 2, 94; 3, 87—88; 4, 48—49; 5, 67; 6, 55; 7, 55,5; 8, 57—58; 9, 44. При хроматографировании Б (*n* = 2, 3, 4, 5, 6) на бумаге (подвижная фаза — водн. $CHCl_3$) значения $R_{C_6H_6}$ равны соответственно 0,58, 0,83, 0,99, 1,12, 1,15. Высшие Б можно разделить, если подвижной фазой служит $CHCl_3$, а стационарной фазой — формамид. Сообщение XXV см. РЖХим, 1958, 14612.

А. Файнзильберг

57365. Изотиоцианаты. XXIX. Разделение летучих изотиоцианатов с помощью газовой хроматографии. **Кер, Ярт** (Isothiocyanates. XXIX. Separation of volatile isothiocyanates by gas chromatography. Kjoer Anders, Jart Aage), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1423 (англ.)

В связи с тем, что при ферментативном гидролизе глюкозидов горчичного масла крестоцветных и некоторых других высших растений образуются смеси изотиоцианатов, исследована возможность применения газовой хроматографии для разделения летучих изотиоцианатов. Разделение проводили на силиконовой смазке, при пропускании азота (10 *мг/мин.*); длина колонки 2 *м*, давление на выходе 20 *мм*, общий перепад давления 4 *мм*. При хроматографировании 6,7 *мг* смеси, содержащей 14% метил-(I), 18% этил-(II), 17% изопропил-(III), 18,5% *н*-бутил-(IV) и 32% изоамилтиоцианата (V) (т-ра процесса 68,5°) получены четкие линии I, IV и V и неразрешенная линия II + III. Четкое разделение II и III удается осуществить при 30,5°. Предварительными опытами найдено, что при 40—50° удается разделить также III, 3-бутенил- и аллилизотиоцианаты. Сообщения XXVII и XXVIII см. РЖХим, 1958, 17759; 28898.

А. Файнзильберг

57366. Синтез замещенных алкилиденциклобутанов. **Крипс, Вильямс, Шаркей** (Synthesis of substituted alkylidenecyclobutanes. Cripps H. N., Williams J. K., Sharkey W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 751—752 (англ.)

Разработан метод синтеза 3-алкилиденциклобутанов **взаимодействием алленов с замещ. олефинами.** Аллен (I) с избытком акрилонитрила (II) при 175—225° дает нитрил 3-метиленциклобутанкарбоновой к-ты (III нитрил, IV к-та) (выход 60%, т. кип. 64—65°/21 *мм*, $n^{25}D$ 1,4595) и 2,6(или 2,7)-дициан-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталин (V), выход 15—20%, т. пл. 143,5—144,5°. V является главным продуктом при эквимолярном соотношении I и II; выход III в этом случае 15—20%. Строение III доказано превращением в IV; анилид, т. пл. 127—128°. Замещ. метиленциклобутаны получены также при р-ции I с метилакрилатом, метакрилонитрилом, акриловой к-той, метилметакрилатом, метакролеином, α-ацетоксиакрилонитрилом, стиролом, α-метилстиролом, 1,1-дифенилэтиленом, 4-винилпиридином и инденом; в ряде случаев выделены также соответствующие октагидронафталины. Циклобутаны синтезированы также при р-ции с замещ. алленами, в том числе с диэтиловым эфиром бутадиен-2,3-илмалоновой к-ты и 1-ацетоксибутадиеном-2,3. 1,1-диметилаллен и II дают нитрил 2,2-диметил-3-метиленциклобутанкарбоновой к-ты (т. кип. 111°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,4503) и нитрил 3-изопропилиденциклобутанкарбоновой к-ты (т. кип. 138°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,4691) с общим выходом 66%.

В. Бархаш

57367. О фотореакциях. VII. Синтез производных бензциклобутена. **Хорнер, Кирмзе, Мут** (Über Lichtreaktionen. VII. Synthese von Derivaten des Benzocyclobutens. Horner Leopold, Kirmse Wolfgang, Muth Karl), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 430—437 (нем.)

При действии NH_2Cl (из 0,42 моля NaOCl и 0.84 моля NH_3) на 2-оксиминоинданон-1 в 2 н. NaOH (0,175 моля) (5—6 час. при 0°) образуется 2-диазоинданон-1 (I), выход 70%, т. пл. 89° (из петр. эф.), который при облучении кварцевой лампой (5—6 час.) в смеси тетрагидрофуран-вода (5 : 1) превращается с выходом 20—25% в бензилциклобутенкарбоновую-1 к-ту (II), т. пл. 75° (из воды). Аналогично из 2-оксиминотетралона получен 2-диазотетралон, выход 57%, т. пл. 52—53° (из петр. эф.), который при облучении в аналогичных условиях превращается в инданкарбоновую-1 к-ту (III), выход 35%, т. пл. 59° (из воды). 4,5-бензинданон-3 при действии *изо*-C_4H_9ONO в спирте в присутствии конц. HCl превращается в 2-изонитрозо-4,5-бензинданон-3, выход 80%, т. пл. 219° (разл.; из сп.), который аналогичным путем превращают в 2-диазо-4,5-бензинданон-3, выход 65%, т. пл. 102° (разл., из петр. эф.). Этот диазокетон при облучении образует с выходом 7% 2,3-(α,β-нафто)-циклобутенкарбоновую к-ту, т. пл. 139° (из воды). 5,6-триметилениндaнон-1 с *изо*-C_3H_7ONO в спирте в присутствии конц. HCl переходит в 2-изонитрозо-5,6-триметилениндaнон-1, выход 85%, т. пл. 202° (разл.; из сп.), из которого получен 2-диазо-5,6-триметилениндaнон-1, выход 46%, т. пл. 132° (разл.). Последний при облучении образует 4,5-триметиленбензциклобутенкарбоновую-1 к-ту, выход 16%, т. пл. 133—134°. Диазоаценафтенон превращается в этих условиях в аценафтенхинон, выход 27%. Строение II доказано встречным синтезом следующим путем.

Бромированием бензциклобутена N-бромсукцинимидом получен 1-бромбензциклобутен, выход 57%, т. кип. 55—59°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,5945, превращенный в Mg-органич. соединение, которое при действии CO_2 образует II с выходом 53%. II при окислении $KMnO_4$ дает фталевую к-ту. При гидрировании II над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH получена бицикло-[4,2,0]-октанкарбоновая-7 к-та (IV), т. пл. 80° (из воды). Сделана попытка получения IV встречным синтезом следующим путем. Бицикло-[4,2,0]-октен-7 при 0—10° присоединяет HBr, образуя 7-бромбицикло-[4,2,0]-октан, выход 82%, т. кип. 78°/12 *мм*, который превращен в Mg-органич. соединение. Последнее при действии CO_2 образует, по-видимому, один из стереоизомеров IV (выход 40%, т. кип. 101°/1 *мм*, $n^{23}D$ 1,4855), что подтверждается сходством ИК-спектров этого соединения и IV, полученного выше. При действии HN_3 на II по Шмидту в $CHCl_3$ (1 час при 35—40°) образуется смесь из 1-аминобензциклобутена, выход 55%; пикрат, т. пл. 208° (из водн. сп.); *n*-нитробензоильное производное, т. пл. 162° (из водн. сп.), и атроповой к-ты (V), выход 12%, т. пл. 107°. V образуется также при действии на II конц. H_2SO_4 (20 мин. при 60°). Метиловый эфир II (т. кип. 64°/0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5330), получаемый либо облучением I в CH_3OH с выходом 29%, либо этерификацией II, при действии CH_3MgJ превращается в диметил-(бенациклобутенил)-карбинол (VI), выход 63%, т. кип. 58—59°/0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,5300. Из VI и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. HCl получен ацетат VI, т. кип. 79—80°/0,8 *мм*. VI с конц. HCl (2 часа при 100°) превращается в диметил-(бициклобутенил)-хлорметан, т. кип. 52°/0,5 *мм*. Действием C_6H_5MgBr на метиловый эфир II получен дифенил-(бензциклобутенил-1)-карбинол, выход 40%, т. пл. 119° (из сп.), полимеризующийся при действии HCl. Приведены кривые УФ-спектров II и III. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 60524. В. Дашунин

57368. **Исследования в области аналогов стероидных гормонов. I. Получение 3-(4′-кетоциклогексил)-2-метилциклопентанола-1.** **Максимов В. И., Пряхина З. А.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 246—253

Описан синтез 3-(4′-кетоциклогексил)-2-метилциклопентанола-1 (I), промежуточного продукта в синтезе аналогов стероидных гормонов, не содержащих кольца *C*. К Na-производному пропионилуксусного эфира (II эфир) (из 10 *г* II, 1,8 *г* Na и 150 *мл* эфира) за 40 мин. прибавляют р-р 15,9 *г* *n*-метокси-ω-бромацетофенона (III) в 150 *мл* эфира, кипятят 7 час. и получают неочищ. этиловый эфир *n*-метоксифенацилпропионилуксусной к-ты (IV), выход 20 *г*. 20 *г* неочищ. IV и 800 *мл* 2%-ного р-ра NaOH при перемешивании нагревают 6 час. при 40—50°, кипятят 10 мин. и получают Δ^2-3-(*n*-метоксифенил)-2-метилциклопентенон-1 (V) [выход 45,6%, т. кип. 142—145°/1 *мм*, т. пл. 61—62° (из этилацетата); семикарбазон (СК), т. разл. 238—239°], при гидрировании 10 *г* которого над 20 *г* 2%-ного $Pd/CaCO_3$ в 300 *мл* CH_3OH, содержащего 0,2 *г* KOH, образовался 3-(*n*-метоксифенил)-2-метилциклопентанон-1 (VI) (выход 95,5%, т. кип. 115—116°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,542; СК, т. пл. 217,5—218,5°), которому авторы придают *цис*-строение. При гидрировании V в кислой среде присоединялось 3 моля H_2 и получалось насыщ. в-во, не содержащее CO-группы. 14 *г* VI в 280 *мл* лед. CH_3COOH и 280 *мл* HBr (*d* 1,46) кипятят 2,5 часа и получают 3-(*n*-оксифенил)-2-метилциклопентанон [выход 89,5%, т. пл. 138—139° (из этилацетата или 50%-ного сп.)], превращенный затем (в ацетофеноне) в 3-(*n*-бензоксифенил)-2-метилциклопентанон (VII), выход 79,4%, т. пл. 79—79,7° (из 80%-ного сп.). Восстановление VII $LiAlH_4$ привело к 3-(*n*-бензоксифенил)-2-метилциклопентанолу-1 [выход 98%, т. пл. 75,5—76° (из бзл.-бзн.); бензоат (VIII) т. пл. 70,5—71,5° (из бзл.-бзн.)], в котором, как полагают авторы, OH-группа занимает *цис*-положение. Для дебензилирования VIII (3 *г*) гидрируют с 2,5%-ным $Pd/BaSO_4$ (3 *г*) и получают 1-бензоат 3-(*n*-оксифенил)-2-метилциклопентанола-1 (IX), выход 93%, т. пл. 108,8—109,5°. При проведении этой р-ции при 40° образовалась смесь IX и 3-(*n*-оксифенил)-2-метилциклопентанола-1, т. пл. 147,3—147,7° (из бзл.-бзн.). Дебензилирование 0,5 *г* VIII со скелетным Ni-катализатором привело к IX с выходом 0,38 *г*. При гидрировании 10 *г* IX в диоксане над 5 *г* 2%-ного $Pd/SrCO_3$ (200—220°, 150—160 *ат*) получен 1-гексагидробензоат 3-(*n*-оксициклогексил)-2-метилциклопентанола-1 (выход 9,7 *г*, т. кип. 162—163°/0,3 *мм*; тозилат, т. пл. 86—87°), окисление которого $Na_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH (20°) привело к гексагидробензоату I (выход 92,5%, т. кип. 170—173°/0,4 *мм*; СК, т. пл. 167—168°), который при омылении р-ром KOH в CH_3OH дал I, бесцветное масло; бензоат, выход 84%, т. пл. 76—76,5° (из 70%-ного сп.); СК бензоата, т. разл. 163—164° (из сп.). К 342 *г* анизола и 280 *г* $AlCl_3$ при т-ре не выше 4° за 2,5 часа прибавляют 185 *г* CH_3COCl, перемешивают 3 часа при 40° и получают *n*-метоксиацетофенон (выход 90,7%, т. кип. 141—142°/15 *мм*, т. пл. 38°), который бромируют при 40° р-ром Br_2 в $CHCl_3$ и получают III, выход 52%, т. пл. 70—71° (из CH_3OH). В. Андреев

57369. **Новый продукт восстановления кроконовой кислоты.** **Пребендовский, Рутковский** (O nowym produkcie redukcji kwasu krokonowego. **Prebendowski Stanisław, Rutkowski Zygmunt**), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 81—91 (польск.)

При кипячении K-соли кроконовой к-ты (I к-та) с 4 молями 44%-ной HJ (60 час.) получен новый продукт восстановления I, представляющий собой, по-видимому, тригидрат *бис*-(3,4-диокси-2,5-дикетоциклопентен-3-ила) (II), выход 50%; теряет воду при 110°/2 *мм*. II растворим в горячей воде, нерастворим в эфире и лигроине, обладает восстанавливающими свойствами. II с CH_2N_2 дает тетраметиловый эфир состава $C_{10}H_2O_4(OCH_3)_4$ (III), т. пл. 124,5—125,7° (из CH_3OH); *n*-нитрофенилгидразон III, т. пл. 190—192° (разл.). Ацетилированием II получен тетраацетат состава $C_{10}H_2O_4(OCOCH_3)_4$, т. пл. 146—147° (разл.). Синтезированы также средняя Ba-соль II состава $C_{10}H_2O_8Ba_2 \cdot 5H_2O$, кислая Ba-соль состава $C_{10}H_4O_8Ba \cdot 2H_2O$ и Pb-соль состава $C_{10}H_2O_8Pb_2 \cdot 5H_2O$. M. Kowalski

57370. **6-метилфульвен. Часть 2.** **Тьек, Виман** (Le méthyl-6 fulvène: 2e partie. **Thiec Jeanne, Wiemann Joseph**), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 207—211 (франц.)

Сравнивались ИК-спектры 6-метилфульвена (I), циклопентана, циклопентена, циклопентадиена и их производных. На основании данных ИК-спектра выдвинуто предположение, что полимеризация I протекает лишь за счет двойных связей внутри цикла таким образом, что молекулы I реагируют друг с другом по схеме 1,4-присоединения. На основании данных ИК-спектра тетрабромиду I приписывается строение 1,2,3,4-тетрабром-6-метилфульвена (II). Исследовано смещение полос УФ-спектра I в зависимости от среды (циклогексана и спирта). Дипольный момент I равен 1,1 *D*. Исследованием кривой гидрирования I над Pt показано, что гидрирование I не носит ступенчатого характера. Приведены ИК- и УФ-спектры I, ИК-спектры II и 6,6-диметилфульвена. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 54309. В. Дашунин

57371. **Попытки синтеза соединений стероидного ряда. Сообщение 5. Синтез и реакции этилового**

эфира β-(2-кето-3-метил-3-карбэтоксициклогексен-6-ил)-пропионовой кислоты. Эбли, Гроб (Versuche zur Synthese von Verbindungen der Steroidreihe. 5. Mitteilung. Synthese und Reaktionen von β-(2-Oxo-3- methyl-3 -carbäthoxy- 6-cyclohexen -1-yl)-propionsäure-äthylester. Aebli H., Grob C. A.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2183—2191 (нем.; рез. англ.)

Конденсация Михаэля диэтилового эфира α-метил-β-кетопимелиновой к-ты (I) с акролеином [к р-ру 33 *г* I и 6,3 *г* ($н$-C_4H_9)$_3$N в 350 *мл* абс. спирта при перемешивании за 45 мин. прибавляют при 0° р-р 8,1 *г* акролеина в 110 *мл* абс. спирта, выдерживают 2 часа при 0° и 16 час. при 22°] привела к смеси этилового эфира β-(2-кето-3-метил-3-карбэтоксициклогексен-6-ил)-пропионовой к-ты (II) (выход 14%, т. кип. 95°/0,005 *мм*, $n^{20}D$ 1,4723) и этилового эфира β-(2-кето-3-метил-3- карбэтокси-6- оксициклогексил)- пропионовой к-ты (III), выход ~75%, т. кип. 110—120°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4570. Авторы полагают, что трудно дегидратирующийся III содержит экваториальную OH-группу (*транс*- по отношению к остатку пропионовой к-ты), тогда как II образуется из конформации III с аксиальной OH-группой. Обработка III HCl (газом) в C_6H_6 (5 час. при 0° и 14 час. при 20°) привела к этиловому эфиру β-(2-кето-3-метил-3-карбэтокси-6-хлорциклогексил)-пропионовой к-ты (IV), выход 23,2 *г* (неочищ.). При нагревании IV с диэтиланилином (4 часа при 140°) получен II, общий выход (считая на I) 71%. II, не омыляющийся и не реагирующий с реактивами на CO-группу, при гидрировании над 10%-ным Pd/C превращается в этиловый эфир β-(2-кето-3-метил- 3-карбэтоксициклогексил)- пропионовой к-ты (выход 82%, т. кип. 85—90°/0,005 *мм*, $n^{20}D$ 1,4605), который при кипячении с HCl и CH_3COOH (30 час.) претерпевает кетонное расщепление и образует β-(2-кето-3-метилциклогексил)-пропионовую к-ту, выход 60%, т. пл. 73—74° (из петр. эф.). Присоединение к II малонового эфира (к р-ру 350 *мг* Na в 150 *мл* абс. спирта прибавляют 28 *г* малонового эфира, а затем при —10° за 45 мин. 10,0 *г* II, выдерживают 14 дней при ~20°) привело к смеси изомеров этилового эфира β-(2-кето-3-метил-3-карбэтокси -6- дикарбэтоксиметилциклогексил)- пропионовой к-ты (V) (выход 80%, т. кип. 146°/0,005 *мм*, $n^{20}D$ 1,4644), из 10 *г* которой при длительном стоянии выкристаллизовывается ~8,2 *г* изомера с т. пл. 47—47,5°, содержащего, по мнению авторов, остатки пропионовой и малоновой к-т в *транс*-положении. При омылении V спирт. KOH (40 час. при 18° и 30 мин. кипячения) получена β-(2-кето-3-метилциклогексен-6-ил)-пропионовая к-та (VI), выход 60%, т. пл. 86—87° (из петр. эф.). Кислотный гидролиз V (кипячение 25 час. с конц. HCl и CH_3COOH) привел к β-(2-кето-3-метил-6-карбоксиметилциклогексил)-пропионовой к-те, выход 58%, т. кип. 140—160°/0,01 *мм*. При метилировании V (к р-ру 125 *мг* Na в 4 *мл* абс. спирта при —15° за 15 мин. прибавляют р-р 2,21 *г* V в 1,5 *мл* спирта и 2 *мл* C_6H_6, а затем 2,84 *г* CH_3J и кипятят 30 мин.) получен этиловый эфир β-(2-кето-3-метил-3-карбэтокси-6-(α-дикарбэтоксиэтил)-циклогексил)-пропионовой к-ты, выход 66%, т. пл. 59—60° (из петр. эф.). 156,5 *г* диэтилового эфира метилмалоновой к-ты (VII к-та) в 580 *мл* абс. спирта и 49,5 *г* KOH в 580 *мл* спирта выдерживают 14 час. при 20°, нагревают до кипения, фильтруют, полученную K-соль моноэтилового эфира VI (158 *г*) суспендируют в эфире, подкисляют H_2SO_4, образовавшийся моноэтиловый эфир VII (124 *г*) растворяют в 250 *мл* C_6H_6, прибавляют 100 *мл* $SOCl_2$, выдерживают 14 час. при 25°, 12 час. при 50—60°, 36 час. при 60—70° и получают хлорангидрид моноэтилового эфира VII (VIII), выход 73—77%, т. кип. 102—107°/43 *мм*. К кипящему р-ру 159 *мл трет*-C_4H_9OH и 214 *г* диметиланилина в 310 *мл* эфира при перемешивании прибавляют р-р 272 *г* VIII в 155 *мл* эфира с такой скоростью, чтобы смесь кипела, кипятят еще 3 часа, выдерживают 16 час. при ~20° и получают *трет*-бутилэтиловый эфир VII (IX), выход 85—91%, т. кип. 84°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4133. К суспензии 12,2 *г* порошкообразного Na в 500 *мл* C_6H_6 при перемешивании прибавляют 107 *г* IX в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, охлаждают до 15°, прибавляют р-р 100 *г* хлорангидрида моноэтилового эфира глутаровой к-ты в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час, выдерживают 16 час. при 20°, подкисляют HCl и получают неочищ. диэтиловый эфир α-метил-α-карбо-*трет*-бутокси-β-кетопимелиновой к-ты, который (в 600 *мл* C_6H_6) кипятят ~4 часа с 6 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и получают I, выход 55—63%, т. кип. 108°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4411. Смесь 250 *мг* I, 160 *мг* n-нитрофенилгидразина и 2 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2,5 часа и получают этиловый эфир γ-(1-n-нитрофенил-4-метилпиразолон-5-ил-3)-масляной к-ты, выход 87%, т. пл. 126,5—127,5° (из сп.). Строение I подтверждено кетонным расщеплением в δ-кетоэнантовую к-ту [выход 83%; семикарбазон, т. пл. 182—183° (разл.; из сп.)] и кислотным расщеплением в глутаровую (выход 83%) и пропионовую к-ты. Приведены УФ-спектры II, VI. В. Андреев

57372. 1,2-бензциклогептен-1-он-4. Крабб, Скофилд (1 : 2-benzocyclohept-1-en-4-one. Crabb T. A., Schofield K.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 102—103 (англ.)

3-R-1,2-бензциклогептен-3 (I R = H) при действии C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ превращается в окись (II), выход 82%, т. кип. 80°/0,04 *мм*, $n^{17}D$ 1,5550. II с $MgBr_2$ дает трудно разделяемую смесь двух возможных кетонов, выход 63% [3-R-1,2-бензциклогептанон-4 (III R = H), выход 46% и его изомер, выход 17%]. II с BF_3 дает те же кетоны и 2 неидентифицированных карбонильных в-ва. II восстанавливается $LiAlH_4$ в 1,2-бензциклогептанол-4, выход 86%, т. пл. 71°, который легко окисляется CrO_3 в C_5H_5N или CH_3COOH, давая III (R = H). При р-ции I (R = CH_3) с C_6H_5COOOH сразу получают III (R = CH_3), выход 82%, т. кип. 120/1,5 *мм*, $n^{15'5}D$ 1,5621; семикарбазон, т. пл. 208°. Аналогично I (R = $CH_2COOC_2H_5$) дает непосредственно III (R = $CH_2COOC_2H_5$), выход 69%, т. кип. 106°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5298; динитрофенилгидразон, т. пл. 106—107°. Метилирование III (R = H) также приводит к III (R = CH_3). I [R = $(CH_2)_2COOC_2H_5$] и I [R = $(CH_2)_3COOCH_3$] при р-ции с C_6H_5COOOH образуют γ-лактоны (IV) [IV (n = 2), выход 73%, т. пл. 138—139°, IV (n = 3), выход 76%, т. кип. 145°/0,01 *мм*, $n^{18}D$ 1,5510]. Приведены данные ИК-спектров III (R = CH_3), III (R = $CH_2COOC_2H_5$), IV (n = 2) и IV (n = 3). Т. Италинская

57373. Алкенилирование литийалкенилами. Часть XV. Получение и некоторые реакции циклодецен-1-иллития. Брауде, Гофтон (Alkenylation with lithium alkenyls. Part XV. The formation and some reactions of 1-cyclodecenyl-lithium. Braude E. A., Gofton B. F.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4720—4723 (англ.)

Ацилоиновая конденсация диметилового, диэтилового или дибутилового эфира себациновой к-ты (I эфир) приводит к 2-оксициклодеканону (II), превращающемуся при восстановлении Zn-пылью в циклодеканон (III) (выделен в виде семикарбазона, выход

56%, т. пл. 200°), т. кип. 103—104°/10 *мм*, $n^{18}D$ 1,4825. При взаимодействии (24 часа, ~ 20°) **III** (4,6 *г*) с C_6H_5CHO (3,2 *г*) в 1 *M* водно-спирт. р-ре KOH получена смесь *цис-* и *транс*-изомеров 2-бензилиденциклодеканона (**IV** смесь) [выход 1,0 *г*, т. кип. 70°/10^{-4} *мм*, $n^{23}D$ 1,5780; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 143—144° (из CH_3OH-этилацетата)] и 2,10-дибензилиденциклодеканон (**V**), выход 80 *мг*, т. пл. 150—151° (из пентана). Обработка **III** PCl_5 в C_6H_6 (24 часа при ~ 20°) привела к 1-хлорциклодецену (т. кип. 110°/12 *мм*, $n^{26}D$ 1,5010), который в отличие от низших циклич. гомологов не реагировал с Li. С целью синтеза 1-бромциклодецена (**VI**) **III** (21 *г*) восстановлен $LiAlH_4$ в циклодеканол (выход 21 *г*, т. кип. 129°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4920), при дегидратации которого с β-нафталинсульфокислотой (250—280°) получена смесь равных кол-в *цис-* и *транс*-циклодецена (**VII** смесь), выход 15 *г*, т. кип. 74—76°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,4829. Бромирование **VII** в $CHCl_3$ при 0° сопровождалось заметным выделением HBr (в отличие от циклооктена) и привело к смеси бромидов, из которой выделен 1,2-дибромциклодекан, т. пл. 121°, при дегидробромировании дающий неоднородный продукт. При взаимодействии *цис*-циклодекандиола-1,2 с PBr_3 он возвратился неизмененным, а при обработке его HBr в CH_3COOH получен 1-ацетокси-2-бромциклодекан (т. кип. 96°/0,2 *мм*, $n^{24}D$ 1,5059), тогда как *транс*-циклодекандиол-1,2 в этих условиях не изменялся. При кипячении (2 часа) смеси 100 *г* **II**, 220 *г* $(CH_3COO)_2Cu$, 600 *мл* CH_3COOH и 600 *мл* воды получены 2,5-диокси-2,6; 3,5-*бис*-гептаметиленциклогександион-1,4 [выход 5 *г*, т. пл. 255° (из толуола, после возгонки)] и циклодекандион-1,2 (**VIII**), выход 82%, т. кип. 104—110°/12 *мм*, т. пл. 41° (из пентана). 9,5 *г* *бис*-гидразона **VIII** [т. пл. 108—110° (из сп.)] за 30 мин. прибавляют к кипящей перемешиваемой смеси 23 *г* HgO, 1 *г* порошкообразного KOH, 20 *г* безводн. Na_2SO_4 и 100 *г* толуола кипятят 2 часа и после пропускания через колонку с Al_2O_3 получают циклодецин (**IX**), выход 4,6 *г*, т. кип. 94°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4910. Барботирование HBr (газа) в 4 *г* **IX** (1,5 часа) приводит к неочищ. **VI** (*цис-* или смесь *цис-* и *транс-*) (выход 6,3 *г*, т. кип. 80—82°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5230), 3 *г* которого прибавляют в атмосфере N_2 к перемешиваемой суспензии 195 *мг* Li в 50 *мл* эфира, через 4 часа р-р образовавшегося циклодецен-1-иллития (**X**) прибавляют к 150 *г* порошкообразного сухого CO_2 и после подкисления получают *цис*(?)-циклодецен-1-карбоновую к-ту (**XI**), выход 5%, т. пл. 130—131° (из водн. CH_3OH). Строение **XI** подтверждено гидрированием над Pt (из PtO_2) в известную циклодеканкарбоновую к-ту, т. пл. 53,5—55° (из *н*-пентана). Взаимодействие **X** с C_6H_5CHO [к перемешиваемому р-ру **X** (из 2,6 *г* **VI**) в 85 *мл* эфира по каплям прибавляют р-р 1,3 *г* C_6H_5CHO в 10 *мл* эфира, выдерживают 1 час при ~ 20° и обрабатывают 20 *мл* насыщ. р-ра NH_4Cl] протекает анормально и приводит к смеси ожидаемого α-(циклодецен-1-ил)-бензилового спирта (**XII**) (выход 0,3 *г*, т. кип. 130—140°/10^{-3} *мм*, $n^{19}D$ 1,5655) и углеводорода состава $C_{20}H_{34}$, которому на основании УФ-спектра и неспособности гидрироваться над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH придано строение дициклодеценила (**XIII**), выход 0,6 *г*, т. кип. 100—120°/10^{-3} *мм*, $n^{23}D$ 1,5255. К слабо кипящей смеси 46 *г* Na и 1,5 *л* ксилола при перемешивании в атмосфере N_2 (мешалка Гершберга) за 15 час. прибавляют р-р 1 моля **I** в 100 *мл* ксилола, перемешивают еще 1 час, охлаждают до ~ 20°, прибавляют 10 *мл* CH_3OH и 200 *мл* 50%-ной H_2SO_4, фильтруют и получают **II**, выход 60—65%, т. кип. 100—110°/1 *мм*. Приведены УФ-спектры **IV**, **V**, **VIII** и **XI**—**XIII** и ИК-спектры **XI**. Часть XIV см. РЖХим, 1958, 46673. В. А.

57374. **О воспроизводимости реакции окислительного *бис*-декарбоксилирования. Д ё р и н г, Ф и н к е л ь ш т е й н** (On the reproducibility of the oxidative bisdecarboxylation reaction. D o e r i n g W. v o n E., F i n k e l s t e i n M.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 141 (англ.)

Ранее (Doering W. von E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4370) найден метод замены группировки ангидрида дикарбоновой-1,2 к-ты в алициклич. соединениях на двойную связь, происходящей под влиянием PbO_2. Показано (с помощью рентгеноструктурного анализа и седиментации), что успешное протекание этой р-ции решающим образом зависит от размера частиц PbO_2 и предложен способ приготовления активной PbO_2, применение которой при окислительном *бис*-декарбоксилировании дает высокие и воспроизводимые выходы. К р-ру 300 *г* $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ в 600 *мл* теплой воды при перемешивании прибавляют р-р 180 *г* NaOH в 500 *мл* воды, а затем (в один прием) суспензию 220 *г* технич. $Ca(ClO)_2$ в 1,5 *л* воды, смесь быстро нагревают до кипения, кипятят, перемешивая несколько минут, водн. слой декантируют и осадок промывают, перемешивая и декантируя, последовательно 500 *мл* разб. HNO_3 (1 : 1) и 4 раза водой (по 500 *мл*), отфильтровывают, высушивают при 110° (~12 час.) и получают PbO_2, выход 70%, темно-коричневый порошок.

В. Андреев

57375. **Стереохимия 2-карбокси- и 2-амино-*цис*-бицикло-[3,3,0]-октанов. Г р а н ж е, Н о, Н о** (Stéréochimie des carboxy-2 et amino-2 *cis*-bicyclo-[3,3,0]-octanes. G r a n g e r R o b e r t, N a u P i e r r e, N a u J o s e t t e), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2315—2317 (франц.)

Действие жидкой HCN на бицикло-[3,3,0]-октанон-2 (**I**) привело к 2-цианобицикло-[3,3,0]-октанолу-2, выход 92%, т. кип. 110—112°/1,5 *мм*, при дегидратации которого смесью $SOCl_2$ и C_5H_5N получен 2-цианобицикло-[3,3,0]-октен (**II**), выход 98%, т. кип. 110°/15 *мм*, $n^{22}D$ 1,4994, d_{25}^{25} 0,9979, с неустановленным положением двойной связи. При гидролизе **II** 10%-ным р-ром KOH образовалась бицикло-[3,3,0]-октенкарбоновая-2 к-та (**III**) (выход 85%, т. кип. 120°/1 *мм*; амид, т. пл. 142°), гидрирование которой над Pt (из PtO_2) привело к *цис*-бицикло-[3,3,0]-октанкарбоновой-2 к-те (*цис*-**IV**), т. пл. ~ 30°; амид, т. пл. 160°. Конфигурация *цис*-**IV** придана на основании изомеризации ее метилового эфира под влиянием CH_3ONa с образованием (после омыления) новой *транс*-**IV** (т. кип. 110°/0,3 *мм*; амид, т. пл. 182°; анилид, т. пл. 113°) и подтверждается стереоспецифичностью протекания гидрирования **III**. Попытка синтеза *цис*-**IV** другим путем, заключающимся в гидрировании **I** над скелетным Ni (100°, 80 *ат*), приведшим к бицикло-[3,3,0]-октанолу-2, т. кип. 95°/13 *мм*, $n^{26}D$ 1,4868, d_{25}^{25} 1,0261; фенилуретан, т. пл. 87°, при последующей обработке PBr_3, давшему 2-бромбицикло-[3,3,0]-октан (**V**), т. кип. 86°/13 *мм*, $n^{21}D$ 1,5079, d_{25}^{25} 1,2521, была безуспешной, так как **V** не реагировал с KCN, а при действии CO_2 на приготовленное из **V** Mg-органич. соединение образовался лишь бицикло-[3,3,0]-октен, т. кип. 45°/25 *мм*. При гидрировании оксима **I** над скелетным Ni получена смесь *цис-* и *транс*-2-аминобицикло-[3,3,0]-октанов (бензоильные производные, т. пл. 125 и 128° соответственно), конфигурация которых доказана их получением по р-ции Шмидта из *цис*-**IV** и *транс*-**IV** соответственно.

В. Андреев

57376. **Синтез 2-окси-8-(*п*-метоксифенил)-бицикло-[3,3,1]-нонандиона-6,9. П а п а д а к и с, Х о л л, О г а с т и н** (Synthesis of 2-hydroxy-8-(*p*-methoxyphenyl)-bicyclo[3.3.1]nonane-6,9-dione. P a p a d a k i s P h i l i p p o s E., H a l l L e o M., A u g u s t i n e R o-

bert L.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 123—125 (англ.)

При р-ции Кневенагеля анисового альдегида с малоновым эфиром в присутствии $(C_2H_5)_2NH$ получен диэтиловый эфир *n*-метоксибензилиденмалоновой к-ты (выход 49%, т. пл. 39°), конденсация которого с ацетоуксусным эфиром под действием C_2H_5ONa по описанному методу (Papadakis P. E., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1799; Papadakis P. E. и др., там же, 1950, 72, 4256) привела к 5-(*n*-метоксифенил)-4,6-дикарбэтоксициклогександиону-1,3 (I), выход 60%, т. пл. 157°. Омылением и декарбоксилированием из I (см. ссылки выше) приготовлен 5-(*n*-метоксифенил)-циклогександион-1,3 (II) [т. пл. 178° (из воды)], синтезированный также из 5-(*n*-метоксифенил)-4-карбэтоксициклогександиона-1,3 (ср. Lespagnol A., Schmitt J., Bull. Soc. chim. France, 1950, 458). К перемешиваемой суспензии 2,8 *г* расплавленного K в 400 *мл* горячего ксилола в атмосфере N_2 за 2 часа прибавляют суспензию 18 *г* II в 200 *мл* ксилола, затем прибавляют р-р 11 *г* диэтилацеталя β-хлорпропионового альдегида в 50 *мл* ксилола, кипятят 16 час., выделяющийся красный продукт р-ции (КПР) отфильтровывают, промывают эфиром и получают из него *бис*-фенилгидразон продукта С-алкилирования — 5-(*n*-метоксифенил)-2- (3,3- диэтоксипропил)-циклогександиона-1,3 (III, IV, дион), т. пл. 87°. По другой методике из КПР нагреванием с избытком фенилгидразина приготовляют озазон (в водн. спирте), подщелачивают, отгоняют спирт и получают в водн. р-ре (после нейтр-ции CH_3COOH) III, а в осадке — красное маслообразное в-во (КМВ), из которого выделяют небольшое кол-во фенилгидразона продукта моно-О-алкилирования II, т. пл. 142° (размягчается при 90°). При нейтрализации холодного водн. р-ра КМВ с помощью CH_3COOH получают IV, т. пл. 170° (из водн. CH_3OH); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 207—207,5° (из сп.-этилацетата). К смеси 16 *мл* лед. CH_3COOH, 4 *мл* конц. HCl и 8 *мл* воды прибавляют 5 *г* IV, кипятят до растворения, выдерживают 30 час. при т-ре 20° и получают 2-окси-8-(*n*-метоксифенил)-бицикло-[3,3,1]-нонандион-6,9 (V), выход 30%, т. пл. 174—175° (из водн. CH_3OH). Строение IV как продукта С-алкилирования, а не О-алкилирования II вытекает из условий циклизации IV в V (благоприятствующих омылению группировки эфира енола) и факта образования из IV и V *бис*-производных. Структура соединения V подтверждается также тем, что оно не дает пробы Шиффа.

В. Андреев

57377. Модели стеринов. II. 4а-метил-*цис*- и *транс*-декагидронафталины и их 4а-метил-d_3-аналоги. **Айделсон, Беккер** (Sterol models. II. 4a-methyl-*cis*- and *trans*-decahydronaphthalenes and their 4a-methyl-d_3 analogs. Idelson Martin, Becker Ernest I.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 4, 908—915 (англ.)

С целью изучения ИК-спектров синтезированы стереохимически чистые *цис*-9-метилдекалин (I), *транс*-9-метилдекалин (II), *цис*-9-метил-d_3-декалин (III) и *транс*-9-метил-d_3-декалин (IV). II получен следующим образом. Конденсацией 2-карбэтоксициклогексанона с метилвинилкетоном по ранее описанному методу (Wilds A. L., Werth R. G., J. Organ. Chem., 1952, 17, 1149) получен 9-карбэтокси-6-оксо-$\Delta^{5(10)}$-окталин (V) [выход 80%, т. кип. 100—130°/1,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,5110; семикарбазон (СК), т. пл. 186—188° (из сп. и бзл.)], который гидрированием над 10%-ным Pd/C и $CaCO_3$ в спирте при 3 *ат* превращен в *транс*-9-карбэтокси-6-оксодекалин (VI), выход 92%, т. кип. 100°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4801, d_4^{25} 1,077; СК, т. пл. 186—188° (разл.; из бзл.). Восстановлением СК VI или самого VI по Клемменсену получен *транс*-9-карбэтоксидекалин (VII) (выход 45 и 76,5% соответственно, т. кип. 76—77°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4790, d_4^{25} 1,0179), который при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в *транс*-9-оксиметилдекалин (VIII), выход 80%, т. пл. 78—79,5°; *n*-нитробензоат, т. пл. 89—89,5° (из сп.); тозилат (IX), т. пл. 137,5—139°. Восстановление VII $LiAlD_4$ приводит к *транс*-9-оксиметил-d_2-декалину (X) [выход 94%, т. пл. 73—76° (из CH_3NO_2)], который с выходом 74% превращен в соответствующий тозилат (XI), т. пл. 139—140° (из сп.). 16,2 *г* IX кипятят 5 час. с р-ром $C_6H_5CH_2SNa$ (из 2 *г* Na и 10 *мл* C_6H_5-CH_2SH) в 100 *мл* монометилового эфира диэтиленгликоля и образовавшийся тиобензиловый эфир (13 *г*, $n^{21}D$ 1,5452) кипятят в диоксане 12 час. со 110 *г* скелетного Ni, получают II, выход 53%, т. кип. 80—82°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4780, d_4^{25} 0,8883. При непосредственном восстановлении IX $LiAlH_4$ выход II составляет всего 18%. XI так же, как и IX, переводят в тиобензиловый эфир, который при 16-часовом кипячении в D_2O со скелетным Ni, предварительно насыщ. дейтерием (РЖХим, 1954, 14251), дает IV, выход 52%, т. кип. 74—75°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4787, d_4^{25} 0,9046. I получен следующим образом. Нагреванием 0,6 моля V с 4 молями 2-этил-2-метил-1,3-диоксолана в присутствии 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (с отгонкой образующегося метилкетона) получают 9-карбэтокси-6,6-диэтилендиокси-$\Delta^{5(10)}$ (или $\Delta^{4(10)}$) окталин (XII) (выход 76%, т. кип. 122—124°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5013), который при восстановлении $LiAlH_4$ дает 9-окси-метил-6,6-диэтилендиокси-$\Delta^{5(10)}$ (или $\Delta^{4(10)}$) окталин, выход 98%, т. кип. 140°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5265. Последний при гидрировании в спирте над 5%-ным Pd/C превращается в *цис*-9-оксиметил-6,6-диэтилендиоксидекалин (т. кип. 134—135°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5160), который после восстановления по Клемменсену переходит в *цис*-9-оксиметилдекалин (XIII), выход 36% (считая на XII), т. кип. 88°/0,5 *мм*; тозилат (XIV) (получен с выходом 31%), т. пл. 74—75,5° (из CH_3OH и петр. эф.-бзл.). XIV переводят в I аналогично IX. Восстановление XII $LiAlD_4$, последующее гидрирование над 5%-ным Pd/C в спирте и восстановление по Клемменсену приводят к *цис*-9-оксиметил-d_2-декалину (XV), выход 43%, т. кип. 90—93°/0,5—0,6 *мм*. Тозилат XV [выход 61%, т. пл. 74—75,5° (из CH_3OH)] превращают в III аналогично XI, выход III 59,7%, т. кип. 89—91°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4810, $n^{25}D$ 1,4798, d_4^{25} 0,9036. Приведены кривые ИК-спектров I—IV, VIII, X, XIII, XV, 3а-метил-d_3-*транс*-гексагидроиндана, 3а-метил-*d*-*цис*-гексагидроиндана, 3а-метил-d_2-*цис*-гексагидроиндана и 3а-метил-d_3-*цис*-гексагидроиндана. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 1426.

Л. Хейфиц

57378. Реакции азулена с N-нитрозоацетанилидом, фенилазотрифенилметаном и перекисью бензоила. **Андерсон, Чжан** (Reaction of azulene with N-nitrosoacetanilide, phenylazotriphenylmethane, and benzoyl peroxide. Anderson Arthur G., Chang Gerald M.-C.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 151 (англ.)

В отличие от описанного ранее (РЖХим, 1956, 57973) при р-ции азулена (I) с N-нитрозоацетанилидом (II) в C_6H_6 при 3° получены 1-фенилазулен (III) (выход 2,3%), 1-фенилазоазулен (IV) (выход 19%, т. пл. 118—120°) и неизменный I, выход ~ 60%. Р-ция I с II при 10° привела к 5,4% III и 13% IV; при 15° образовалось 1,3% III и 33% IV и вернулось ~ 40% неизмененного I. При р-ции I с II в смеси C_6H_6 и CH_3OH в присутствии CH_3COONa при 10° получено ~ 3% III, 20% IV и 60% I. В CH_3OH в присутствии CH_3COONa при 10° образовалось ~ 1% III, 20% IV и вернулось ~ 10% неизмененного I. Во всех опытах получены также темное кристаллич. в-во (т. пл. >360°) и красное некри-

[кри]сталлич. соединение, строение которых не установлено. Взаимодействие I с фенилазотрифенилметаном в кипящем C_6H_6 привело к III (выход <1%), 1-трифенилметилгидразоазулену (V) (выход 2,4%, голубые кристаллы, т. пл. 115—116°) и трифенилметану, выход 34%. Строение V установлено на основании аналогии, элементарного анализа и УФ- и видимого спектров. При термич. разложении $(C_6H_5CO)_2O_2$ (2 часа, 65—75°) в присутствии I (в атмосфере N_2 в C_6H_6) получены голубое маслообразное в-во, которому на основании элементарного анализа придано строение 1-азулилового эфира бензойной к-ты (VI) (выход 18%), и неизмененный I (30%). Строение VI подтверждено также тем, что он не является идентичным другому возможному продукту р-ции — 1-бензоилазулену (VII), синтезированному действием C_6H_5COCl на I в присутствии $SnCl_4$, пурпурные кристаллы, т. пл. 111—112°. Предложен механизм образования IV. Приведены ИК спектры VI и VII и УФ спектры V и VI.

В. Андреев

57379. **Синтез 9-кето-2-метил-1,2-циклопентано-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10,10a-тетрадекагидрофенантрена.** Банерджи, Чаттерджи, Сен-Гупта, Бхаттачария (Synthesis of 9-keto-2-methyl-1 : 2-cyclopentano- 1 : 2 : 3 : 4 : 4a : 4b : 5 : 6 : 7 : 8 : 8a : 9 : 10 : : 10a-tetradecahydrophenanthrene. Banerjee D. K., Chatterje Amareshwar, Sen Gupta Sisir Kumar, Bhattacharyya Bidyut Kamal), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 10, 716—720 (англ.)

Конденсацией 1-ацетил-$\Delta^{1,2}$-циклогексена с 8-метилбицикло-[0,3,4]-нонаноном-4 (I) в C_6H_6 в присутствии *трет*-C_4H_9OK (16 час. при ~ 20°, 5 час. кипячения) получен 9-кето-2-метил-1,2-циклопентано-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9-додекагидрофенантрен (II) [выход 40—45% (неочищ.), т. кип. 150—155°/0,2 *мм*], из которого хроматографированием на Al_2O_3 выделен кристаллич. II, выход 27%, т. пл. 95,5—96° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 175—177° (из абс. сп.). Восстановление неочищ. II с помощью Li в жидком NH_3 и эфире и последующее окисление бензольного р-ра продукта восстановления р-ром $Na_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH (12 час. при ~ 20°) приводит к 9-кето-2-метил-1,2-циклопентано-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10,10a-тетрадекагидрофенантрену (III), выход 85%, т. кип. 105—110°/0,02 *мм*, т. пл. 73—74° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 215—216° (из этилацетата). Восстановление неочищ. II $LiAlH_4$ и последующая дегидратация образующегося спирта с помощью *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ приводит к углеводороду $C_{18}H_{26}$ (IV), т. кип. 90—95°/0,15 *мм*, дегидрированием которого над 30%-ным Pd/C (3 часа при 250—320°) не удалось получить индивидуальный ароматич. углеводород. Строение II подтверждено УФ-спектром его ДНФГ, а строение III — окислением его хлороформенным р-ром C_6H_5COOOH (24 часа на холоду), приводящим к лактону 8-метил-5-(2′-оксициклогексил)-гидриндан-4-уксусной к-ты [выход 52%, т. пл. 147—148° (из *н*-гексана)], который при омылении дает 8-метил-5-(2′-оксициклогексил)-гидриндан-4-уксусную к-ту (V), т. пл. 169—170° (из водн. CH_3OH), т-ра сублимации 140—150°/0,2 *мм*. V при нагревании с 10%-ной H_2SO_4 (2 часа на водяной бане) снова легко лактонизуется, а при окислении р-ром $Na_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH превращается в 8-метил-5-(2′-оксоциклогексил)-гидриндан-4-уксусную к-ту; ДНФГ (VI), т. пл. 198—199° (из сп.). Поскольку I имеет *цис*-конфигурацию (Banerjee, Shafer, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1931), кольца *C* и *D* в III также находятся в *цис*-сочленении, а кольца *A* и *B*, по-видимому, в *транс*-сочленении из-за наличия СО-группы при $C_{(9)}$; кольца *B* и *C* также находятся, по-видимому, в *транс*-соединении, а сочленение ($C_{(4a)}$—$C_{(4b)}$) в скелете пергидрофенантрена имеет на основании литературных аналогий (J. Chem. Soc., 1935, 1285) *анти*-конфигурацию. Приведены УФ-спектры II—IV, VI и ДНФГ II и III.

Л. Хейфиц

57380. **Алкилирование ароматических соединений с помощью хлористого цинка, адсорбированного твердыми носителями.** Кучкарев А. Б., УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 67—80 (рез. узб.)

Изучено алкилирование ароматич. углеводородов (АУ) и их производных спиртами, галоидными алкилами, олефинами, простыми и сложными эфирами в присутствии $ZnCl_2$ на гидроокиси алюминия (ГА), активированных глинах (АГ) или силикагеле (СГ) в различных условиях. Катализатор, содержащий 10% $ZnCl_2$, так же активен, как и содержащий 30% $ZnCl_2$. Строение продуктов р-ции изучалось окислением щел. р-ром $KMnO_4$ или разб. HNO_3. Автор считает, что повышенная активность $ZnCl_2$, адсорбированного ГА, объясняется образованием кислого комплекса $ZnCl_2$ с AlO(OH), получающейся при прокаливании ГА. Состав твердого контакта, по-видимому, $Al_2O_3 \cdot HAlO_2 \cdot ZnCl_2$. Образование комплекса подтверждается тем, что циклогексилирование бензола (I) не идет с безводн. $ZnCl_2$ при 200°, а идет (выход 60—66%) с влажным $ZnCl_2$ или $ZnCl_2$ на ГА. Высушенную при 200° ГА пропитывали 50%-ным водн. $ZnCl_2$ и катализатор сушили 4 часа при 250—270°. АГ (активирование 20%-ной водн. H_2SO_4) обрабатывали тем же способом и формовали. СГ перед использованием обрабатывали HCl (к-той). Ниже приведены АУ, кол-во в молях, алкилирующий агент, кол-во в молях, т-ра р-ции в °С, время р-ции в часах, давление в *ат*, продукты р-ции, выход в %, т. кип. в °С, d_{20}^{20}, $n^{20}D$. Катализатор во всех случаях, кроме специально оговоренных $ZnCl_2$ на ГА. I, 0,6, CH_3OH, 0,2, 290—300, 5, 210, толуол (II), 25, —, —, —, полиалкилбензолы, 2 *г*; I, 0,6, *изо*-C_3H_7OH, 0,2, 180, 3, 60—20, изопропилбензол (III), 60,4 151—154/755 *мм*, d_4^{20} 0,8651, 1,4921, диизопропилбензол (IV), —, 205—208, d_4^{20} 0,9119, 1,5149 (при соотношении I: *изо*-C_3H_7OH = = 6 : 1 выход III 71%); I, 0,8, *н*-C_4H_9OH, 0,2, 210—220, 4, 47, *втор*-бутилбензол (V), 52,5, 169—173, 0,8624, 1,4915, ди-*втор*-бутилбензол (VI), —, 230—240, 0,8590, 1,4885 (р-ция не идет при 140—150°; в присутствии HCl выход V 60%); I, 0,8, *н*-C_3H_7OH, 0,2, 220, 4, 55, III, 60, —, —, —; I, ~0,6, *н*-$C_8H_{17}OH$, 0,2, 210, 4, 30, *втор*-октилбензол, 58, 120—125 (18—20 *мм*), 0,8556, 1,4815; I, 0,8, *н*-$C_6H_{13}OH$, 0,2, 215—220, 3,5, 35, *втор*-гексилбензол (VII), 65,5, 209—211, 0,8612, 1,4909; I, 0,8, *трет*-C_4H_9OH, 0,2 (катализатор 30%-ный $ZnCl_2$ на активированном гумбрине), 150—160, 4, 27, *трет*-бутилбензол (VIII), 18,5, 167—169, 0,8675, 1,4918 (при 200° выход VIII 51%); II, 0,6, *изо*-C_3H_7OH, 0,2 (катализатор 30%-ный $ZnCl_2$ на АГ), 200, 3, 26, *n*-изопропилтолуол (IX), 81, 172—175/754 *мм*, 0,8615, 1,4963, диизопропилтолуол (X), —, 228—230/754 *мм*, 0,8745, 1,4988; нафталин (XI), 0,5, *изо*-C_3H_7OH, 0,2, 225—230, 3, 46, β-изопропилнафталин (XII), 47, 267—270, 0,9835, 1,5691, β,β-диизопропилнафталин (XIII), 26, 278—283, 0,9760, 1,5651; I, 0,4, циклопентанол, 0,2, 230, 4, —, циклопентилбензол, 65, 214—216, 0,9535, 1,5270; I, 0,4, циклогексанол (XIV), 0,1, 220—230, 3,5, —, циклогексилбензол (XV), 12 *г*, 232—235, 0,9450, 1,5241; I, 0,4 ментол, 0,1, 220—230, 3,5, —, ментилбензол, 57,4, 152—155/20—22 *мм*, 0,9348, 1,5200, полиментилбензолы, 3,5 *г*; XI, 0,2, XIV, 0,1, 230—240, 4, —, циклогексилнафталин, 45, 190—195/15 *мм*, 1,029, 1,5845, дициклогексилнафталин, 3,5 *г*, 210—220/ /7 *мм*, —, —; фенол, 0,2, XIV, 0,1, 200, 3, —, *n*-циклогексилфенол, 67, 292—296 (т. пл. 129—130°), —, —; хлорбензол, 0,4, *изо*-C_3H_7OH, 0,2 (катализатор $ZnCl_2$ на АГ), 240—250, 4, —, *n*-хлоркумол, 58, 195—198/754 *мм*, 1,0022, 1,510; I, 0,8, диэтиловый эфир, 0,2, 250—270, 4, 70—30, этилбензол (XVI), 50, 6, —, —, —, диэтилбен-

зол (XVII), 24, 178—182, 0,8635, 1,4972 [при соотношении I : $(C_2H_5)O$ = 6 : 1, выход **XVI** 55%]; **I**, 0,8, ди-*н*-бутиловый эфир, 0,2, 240—250, 4, —, **V**, 65, **VI**, 18,4; **I**, 0,8, диизопропиловый эфир (**XVIII**), 0,2, 225—230, 3, —, **III**, 67; **I**, 0,8, диизоамиловый эфир, 0,2, 250, 4, 48, *трет*-амилбензол, 68, 187—190/756 *мм*, 0,8652, 1,4922; **II**, 0,8, **XVIII**, 0,2, 225—230, 3, —, **IX**, 70,5, **X**, 24; **XI**, 51,2 *г*, **XVIII**, ~0,2, 250—260, 4, 48, **XII**, 51,5, **XIII**; **I**, 0,8, бутилацетат, 0,2, 215—225, 4, —, **V**, 66,5, **VI**, 26; **I**, 0,8, изопропилацетат, 21 *г*, 200, 4, —, **III**, 70,8, **IV**, 3,8 *г*; **I**, 36 *мл*, *н*-C_4H_9Cl, 18,5 *г*, 200—210, —, —, **V**, 75, **VI**, 18; **II**, 0,8, *изо*-C_3H_7Cl, 0,2 ($ZnCl_2$ на гумбрине) 180—190, 2,5, —, **III**, 75, **IV**, **II**, 18; 70 *мл*, *изо*-C_3H_7Cl, ~0,2, 180, 3, —, смесь *п*- и *м*-изопропилтолуолов, 80,7, **X**; **XI**, 0,5, *изо*-C_3H_7Br, 13 *г*; 180—190, 3, —, **XII**, 74,5, **XIII**; **XI**, 0,5, *н*-C_4H_9Cl, 18,5 *г* 180—190, 3, —, β-бутилнафталин, 67,5, 279—283/754 *мм*, 0,9830, 1,5651, ди-*втор*-бутилнафталин, 4,4 *г*, 175—179/15 *мм*, 0,9745, 1,5600; **I**, 0,8, *н*-C_3H_7Cl, 16 *г* (катализатор Al_2O_3), 180—200, 3, —, **III**, 40; **I**, 4, этилен (**XIX**), 1,0, 230—240, 2,5, 130—145, **XVI**, 37,2, **XVII**, триэтилбензол, —, 215—220, 0,8822, 1,5006, тетраэтилбензол, —, 245—255, 0,8890, 1,5065, пентаэтилбензол (?), —, 270—280/754 *мм*, гексаэтилбензол, 17 (т. пл. 128—129°); **I**, 2,0, пропилен (**XX**), 0,5, 200, 2,5, 150 → 25, **III**, 58, **IV**, 25 (в соотношении **I** : **XX** = 6 : 1, выход **III** 75%); **I**, 0,8, псевдобутилен (**XXI**), 0,2, 200, 2,5, 65, **V**, 63, **VI**, 4 *г*; **I**, 0,8, изобутилен, 0,2, 200, 3, 60, **VIII**, 52, ди-третбутилбензол 4,5 *г*, 232—236; **I**, 0,8, гексен, 0,2, 200, 3,5, 25, **VII**, 62; **I**, 0,8, циклогексен, 0,2, 220—230, 4, —, **XV**, 66; **I**, 0,3, октен-1, 7 *г*, 200—220, 3, —, октилбензол, 52, 120—124/18 *мм*, 0,8550, 1,4800; **XI**, 1,0, **XIX**, 1,5, 240—250, 3, 160 → 50, этилнафталин, 5, 252—258, 1,0098, 1,5890, диэтилнафталин, 26, 277—282/755 *мм*, 0,9985, 1,580, триэтилнафталин, 41, 315—320, 0,9896, 1,5780 (при соотношении **XI** : **XIX** = 4 : 1 выходы соответственно 30, 40 и 15%); **XI**, 1,0, **XX**, 0,5, ($ZnCl_2$ на гумбрине), 230—240, —, —, 53, **XII**, 13 (при соотношении **XI** : **XX** = 4 : 1 выход **XII** 70%); **XI**, 0,8, **XXI**, 11,0 *г*, 230—240, 3, 45, *втор*-бутилнафталин, 60, 106—112/ /3—4 *мм*, 0,9782, 1,5678, дибутилнафталин, 20, 140—150/ /3—4 *мм*, 0,9585, 1,560; **XI**, 0,8, гексен-1, 16,8 *г*, 230—240, 3, —, *втор*-гексилнафталин, 62, 290—300/755 *мм*, 0,9800, 1,5650.

В. Антонов

57381. Производные 1,2,3-триметилбензола. **Поровская** (Pochodne 1,2,3-trójmetylobenzenu. Porowska Natalia), Roczn. chem., 1957, **31**, № 2, 677—679 (польск.; рез. англ.)

2,33 *г* 2,6-*бис*-(хлорметил)-4-нитротолуола (I) в 100 *мл* спирта гидрируют над 0,04 *г* PtO_2, получают 3,4,5-триметиланилин (II) с выходом 90%. Р-р 19,7 *г* I в 50 *мл* CH_3COOH нагревают 5 час. с 70 *г* Sn и 300 *мл* HCl, выход II 96%, т. пл. 75—76,5°. Из 13,5 *г* II по Зандмейеру получают 43% нитрила 3,4,5-триметилбензойной к-ты (III к-та), т. кип. 140—141°/15 *мм*, т. пл. 96,5—97,5° (из петр. эф.); III, т. пл. 218—219° (из разб. CH_3COOH); метиловый эфир III, т. пл. 40,5—41,5°. Из 8,3 *г* II также получают 3,4,5-триметилхлорбензол с выходом 41%, т. кип. 105—106°/17 *мм*, а из 5,75 *г* II получают 3,4,5-триметилбромбензол, выход 20%, т. кип. 117—118°/17 *мм*.

J. Wolf

57382. Окисление винилацетиленовых углеводородов органическими гидроперекисями. VI. Окисление 1-фенил-3-метилоктен-3-ина-1 гидроперекисью ацетила. **Маленок Н. М., Кулькина С. Д.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 434—438

При окислении $C_6H_5C{\equiv}CC(CH_3){=}CHC_4H_9$ (I) CH_3COOOH образуется $C_6H_5C{\equiv}CC(CH_3)CH(C_4H_9)O$ (II) наряду с $C_6H_5C{\equiv}CC(CH_3)(OCOCH_3)CH(OH)C_4H_9$ (III). Гидролиз II приводит к $C_6H_5C{\equiv}CC(OH)(CH_3)CH(OH)$-$C_4H_9$ (IV). Гидратация II сопровождается дегидратацией образующегося вначале диола, причем получаются $C_6H_5COCH{=}C(CH_3)CH(OH)C_4H_9$ (V) и $C_6H_5COCH{=}{=}C(CH_3)CH{=}CHC_3H_7$ (VI). I получают р-цией Иоцича между $C_6H_5C{\equiv}CH$ (VII) и $CH_3COC_5H_{11}$ (VIII) и дегидратацией образующегося $C_6H_5C{\equiv}CC(CH_3)(OH)C_5H_{11}$ (IX). Из 102 *г* VII и 114 *г* VIII в абс. эфире по Иоцичу получают IX, выход 70%, т. кип. 139,5—140°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5257, d_{20}^{20} 0,9487. 75,3 *г* IX и 29 *г* $KHSO_4$ нагревают 10 мин. при 30—40° и 26 *мм*, получают I, выход 83%, т. кип. 107—108°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5465, d_{20}^{20} 0,9114. 40,8 *г* I и 20,4 *г* 80%-ной CH_3COOOH в абс. эфире оставляют на 10 суток и разгонкой выделяют 29,1 *г* II, т. кип. 117—118°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5270, d_{20}^{20} 0,9572, и 4 *г* III, т. кип. 155—156°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5288, d_{20}^{20} 1,0404. 2 *г* II кипятят 8 час. с 14 *мл* 1%-ного р-ра H_2SO_4, получают IV, т. пл. 81° (высаживанием водой из сп.). 6 *г* II и 22 *мл* р-ра (из 3,5 *г* $HgSO_4$, 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 75 *мл* воды) нагревают 30 мин. при 40° и получают 2,3 *г* VI, т. кип. 124—126°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5581, d_{20}^{20} 0,9913; из высококипящей фракции выделяют 0,3 *г* V, т. пл. 70° (из водн. сп.). Сообщение V см. РЖХим, 1958, 53734.

В. Беликов

57383. Действие тетраацетата свинца на фенолы. VI. **Метлешич, Шинцель, Вилчек, Веселы** (Über die Einwirkung von Bleiteraacetat auf Phenole. VI. Metlesics W., Schinzel E., Vilcsek H., Wessely F.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1069—1076 (нем.)

Описана упрощенная методика окисления фенолов $Pb(CH_3COO)_4$ в соответствующие хинолацетаты общей ф-лы $OCCR^4{=}CR^3CR^2{=}CHC(R^1)OCOCH_3$ (I), отличающаяся применением в качестве р-рителя миним. кол-ва CH_3COOH, достаточного для образования пасты с $Pb(CH_3COO)_4$. К пасте прибавляют р-р фенола в небольшом кол-ве CH_3COOH при т-ре <50°. Pb-соли отфильтровывают и из фильтрата после обычной обработки выделяют I с выходом в несколько процентов. Приведены исходный фенол, R^1, R^2, R^3, R^4 у I, т. пл. I в °C (из эф.-петр. эф.): фенол, H, H, H, H, разл., (возг. при 125—136°/0,01 *мм*); *м*-крезол, $OCOCH_3$, H, CH_3, H, 101—108; 2,5-диметилфенол, CH_3, H, CH_3, H, 35—38; 2-метил-5-фенилфенол, CH_3, H, C_6H_5, H, 123—124. При окислении 86 *г* *о*-крезола были выделены: I, $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; **I**, $R^1 = OCOCH_3$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$ (30 *г*), т. пл. 145—147°, и продукт, который после гидрирования над Pd-чернью и ацетилирования превращается в диацетат 4,4-диокси-*м*-дитолила. Кроме того, после гидрирования и омыления H_2SO_4 были обнаружены толугидрохинон, изогомопирокатехин и еще 6 продуктов (хроматографией на бумаге). Из 3,4,5-трифенилфенола получен ацетат 1,2,3-трифенилциклогексадиен-3,6-ол-2-она-5, т. пл. 160—162° (из эф.). Полученные при окислении продукты при гидрировании над Pd/C превращаются в исходные фенолы. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 12819.

А. Сладков

57384. К исследованию L-фенилацетилкарбинола V. **Бауэр, Маслер, Оршаг, Мокрый, Томко** (Príspevok k štúdiu L-fenylacetylkarbinolu. V. Bauer Š., Masler L., Országh Š., Mokrý J., Tomko J.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 11, 651—655 (словацк.; рез. русск., нем.)

Гидроокиси Fe, Ni и Co, присутствующие в L-фенилацетилкарбиноле (I) в кол-вах 0,1%, уже при стоянии при ~20° полностью уничтожают оптич. активность I. Прибавление к I этилендиаминотетрауксусной к-ты в кол-вах такого же порядка, как кол-во гидроокисей, полностью предохраняет I от дезактивации при перегонке. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 18991.

И. Котляревский

57385. Взаимодействие магнийорганических соединений с 2-бромдигидрорезорцином. **Назаров**

И. Н., Завьялов С. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 2, 200—203

При взаимодействии 2-бромдигидрорезорцина (I) с 1 экв CH_3MgJ или C_2H_5MgJ в эфире (24 часа, 20°) получаются Mg-еноляты I, из которых при обработке HCl количественно регенерируется I; с 2,5 моля этих реагентов в тех же условиях I дает 2-метил- [выход 47%, т. кип. 70—110°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 164—165 (разл.)] и 2-этил-[выход 70%, т. кип. 116—120°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5540; ДНФГ, т. пл. 154—155° (разл.)]-1-бромциклогексен-1-оны-6 (II и III), превращающиеся при перегонке в вакууме в *м*-крезол, т. кип. 101—103°/25 *мм*, и *м*-этилфенол, т. кип. 117—121°/27*мм*, $n^{20}D$ 1,5350; трибромпроизводное, т. пл. 77—78° (из сп.); при встряхивании II и III с р-ром NaOH при 20° получены 3-метил-[выход 28%, т. кип. 69—72°/1 *мм*, т. пл. 61—63° (из водн. CH_3OH)] и 3-этил-(выход 42%, т. кип. 76—78°/1 *мм*, т. пл. 22—23°)-циклогександионы-1,2 соответственно. К охлаждаемому р-ру 11,2 *г* дигидрорезорцина в 250 *мл* воды приливают по каплям 16 *г* Br_2, кипятят и получают I, выход 60%, т. пл. 162—164° (из сп.). Л. Щукина

57386. **Синтез 7-галоидфлавонов и родственных соединений.** Чжэнь, Чжан (Synthesis of 7-halogenoflavone and related compounds. Chen F. C., Chang C. T.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 146—150 (англ.)

Описано ацетилирование ацето-*м*-анизидина (I) по Фриделю — Крафтсу, изомеризация *м*-йод-(IIа), *м*-бром-(IIб) и *м*-хлор-(IIв)-фенилацетатов по Фрису в соответствующие 4-галоид-2-оксиацетофеноны (IIIа—в) и превращение **IIIа—в** в 4′-йод-(IVа), 4′-бром-(IVб) и 4′хлор-(IVв)-2′-оксихалконы. Синтезированы 4′-йод-(Vа), 4′-бром-(Vб) и 4′-хлор-(Vв)-2′-окси-4-метоксихалконы; циклизацией **IVа—в** получены 7-йод-(VIа), 7-бром-(VIб) и 7-хлор-(VIв)-флаваноны, а циклизацией Vа,б получены 7-галоид-4′-метоксифлаваноны (VIIа,б); VIа—в окислены в соответствующие 7-галоидфлавоны (VIIIа—в), а **VIIа,б** и 7-хлор-4′-метоксифлаванон в 7-галоид-4′-метоксифлавоны (IXа—в); получены 7-галоидфлаванолы (**Xа—в**) и 7-галоид-4′-метоксифлавонолы (**XIа—в**). 3 *г* I, 3,5 *г* CH_3COCl в 10 *мл* CS_2 и 9 *г* $AlCl_3$ размешивают 30 мин. при 20°, нагревают 1,5 часа при 50—60° и выделяют как обычно 2-метокси-(**XII**, выход 60%, т. пл. 135—136°) и 2-окси-[**XIII**, выход 10%, т. пл. 146—147° (из бзл.)]-4-ацетамидоацетофеноны; при 80—90° получают незначительное кол-во XII и 55% **XIII**. **XII** и **XIII** гидролизуют кипящей 15%-ной HCl в 2-метокси-(т. пл. 121—122°) и 2-окси-(т. пл. 129—130°)-4-аминоацетофеноны, превращаемые по Зандмейеру в 4-йод-2-метоксиацетофенон, т. пл. 69—70°, и **IIIа**, т. пл. 53—54°. 10,5 *г* **IIа** в 52 *мл* C_6H_5Cl и 7 *г* $AlCl_3$ нагревают 4,5 часа при 125—135° и выделяют **IIIа**, выход 64%; 29 *г* **IIб** и 60 *г* $AlCl_3$ нагревают 3 часа при 170°, смесь разлагают разб. HCl, перегоняют с паром и получают **IIIб**, выход 87%, т. пл. 42—43°; аналогично (1,5 часа, 175—180°) получают IIIв, выход 85%, т. кип. 121—124°/15 *мм*. Из 1 *г* IIIа, 0,8 *г* C_6H_5CHO в 12 *мл* спирта, 11 *мл* 60%-ного р-ра KOH (2 дня при 0°) получают **IVа**, выход 1,1 *г*, т. пл. 112—113°. Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IVб**, 87, 115—116; **IVв**, 77, 124—125; **Vа**, 73, 161—162; **Vб**, 84, 136—137; **Vв**, 80, 136—137. 1 *г* **IVа**, 4,5 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,75) и 150 *мл* спирта кипятят 48 час., р-р концентрируют и получают **VIа**, выход 0,5 *г*, т. пл. 114—115°; аналогично (72 часа) получают (указаны в-во и т. пл. в °С): **VIб**, 79—80; **VIв**, 54—55,5; **VIIа**, 166,5—167,5, и **VIIб**, 130—130,5. Смесь 1 *г* **VIа**, 1 *г* SeO_2 и 14 *мл* $C_5H_{11}OH$ кипятят 10 час. и выделяют **VIIIа**, выход 0,6 *г*, т. пл. 167—168° (из водн. диоксана); или 0,1 *г* **VIа** и 0,07 *г* N-бромсукцинимида в 10 *мл* CCl_4 кипятят 1 час, получают **VIIIа**, выход 70 *мг*. Аналогично получают (приведены в-во и т. пл. в °С): **VIIIб**, 167—168; **VIIIв**, 156—157; **IXа**, 205—206; **IXб**, 184—185; **IXв**, 190,5—191,5. К 15 *мл* CH_3OH, 2 *мл* 16%-ного р-ра NaOH, 0,5 *г* **IVа—в**, или **Vа—в** приливают по каплям при охлаждении 2 *мл* 15%-ной H_2O_2, оставляют на 24 часа в холодильнике, подкисляют разб. HCl и отделяют с 82—84%-ными выходами (приведены в-во и т. пл. в °С): **Xа**, 188,5—189,5; **Xб**, 178—179; **Xв**, 180,5—181,5; **XIа**, 206—207; **XIб**, 193—194; **XIв**, 192—193. Л. Щукина

57387. **Синергетики для пиретринов.** Сугахара Масафуми, Корё, 1957, № 44, 30—42 (японск.)

С целью испытания в качестве синергетиков для пиретринов приготовлен ряд простых и сложных эфиров сезамола [3,4-метилендиоксифенола (I)], его уретаны и другие производные. Смесь 62,5 *г* CH_3COOOH, 8 *г* H_2O_2, 20 *г* воды, 63 *г* CH_3COOH, 1,5 *г* H_2SO_4 нагревают 6 час. при 35—40°, добавляют смесь 136 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 108 *г* CH_3COOH, оставляют на 16 час. при 25°, добавляют 2,5 *г* CH_3COONa и 1,6 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, за 6 час. при 30—35° вводят 150 *г* пиперональ в 840 *мл* CH_3COOH, выдерживают 16 час. при 25°, добавляют немного Na_2SO_3, р-рители отгоняют, затем разгоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 135—136°/5*мм*, ее обрабатывают 90 *г* KOH в 810 *г* CH_3OH 2 часа при 25°, затем добавляют 78 *г* CH_3COOH, отгоняют р-рители при 25 *мм*, остаток растворяют в 400 *мл* дихлорэтана, промывают водой с Na_2SO_3, сушат, разгонкой выделяют I, выход 58%, т. кип. 110—115°/2 *мм*, т. пл. 63° (из толуола). Эфиры I общей ф-лы 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3OR$ получены нагреванием Na-производного I с алкилгалогенидами при 160° 2—3 часа [даны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{25}D$]: пропил, 83, 67—69/0,08, —, 1,5203; бутил, 86, 87—88/0,1, —, 1,5147; амил, 84, 94—98/0,04—0,07, —, 1,5112; изоамил, 75, 81—84/0,02—0,03, 47—48, 1,5114; циклопентил, 55, 98—101/0,15, —, 1,5404; циклогексил, 11,5—12,5, 104—105/0,08, —, 1,5374; 2-*н*-октил, 51, 110—113/0,07, —, 1,4996; 2-этил-*н*-гексил, 63, 113—116/0,08, —, 1,4993; 2-циклогексилэтил, 78, —, 55—57, —; 2-*н*-бутоксиэтил, 76, 117—121/0,085, —, 1,5065; 2-(2′-хлорэтокси)-этил, 48, 131—133/0,07, —, 1,5343; 2-(2′-этоксиэтокси)-этил, 22, 123—125/0,08, —, 1,5107; 2-(2′-*н*-бутоксиэтокси)-этил, 71, 142—145/0,08, —, 1,5019; аллил, 62, 84—88/0,1, —, 1,5400; 2-хлораллил, 75, 111—114/0,03—0,04, —, 1,5501; 3-хлораллил, 62, 100—104/0,06, 64,5—65,5 (из сп.), 1,5578; CH_2COOH, 78, —, 155—156 (из воды), —; CH_2COCl, 73, 103—104/0,085, 56,7—68, 1,5510; $CH_2COOC_4H_9$, 82, 127—131/0,08, —, 1,5106; триметилсилил, 78, 124—125/14,5, —, 1,4999; бензил, 67, 125—129/0,02, —, 1,5850; *о*-хлорбензил, 65, —, 63,7—64,7 (здесь и далее из сп.) —; *n*-хлорбензил, 64, —, 82—82,6, —; 2,4-дихлорбензил, 77, —, 101,5—103,5, —; 3,4-дихлорбензил, 80, —, 68,5—69,3, —; *n*-бромбензил, 61, —, 92,5—93,5, —; *n*-нитробензил, —, —, 119—120, —; ацетат, 87, 81—83/0,08, —, 1,5256; пропионат, 85, 81—83/0,08, —, 1,5183; *н*-бутират, 82, 92—94/0,08, —, 1,5118; капроат, 83, 113—117/0,07, —, 1,5020; пальмитат, 81, —, 50—51 (из эф. петр. эф.), —; циклогексилкарбоксилат, 80, 125—127/0,08, 60—60,5 (из изооктана), —; фуроат, 90, 130—132/0,08, 67,8—68,5 (из бзл.-петр. эф.), —; хлорацетат, 61, 104—106/0,08, 54—55 (из эф.), —; этилкарбонат, 75, 100—101/0,1—0,2, 33,5—34,5 (из эф.), —; *н*-бутилкарбонат, 79, 107—110/0,07, —, 1,5016; изобутилкарбонат, 89, 106—109/0,07, —, 1,5002; бензоат, 93, 145—148/0,09, 56—56,5 (из бзл.-петр. эф.), —; *о*-этоксибензоат, 96, 165—170/0,07, 62—63 (из эф.), 1,5773; *о*-хлорбензоат, 86, 156—158/0,06, 55—56 (из бзл.-петр. эф.), 1, 5940; *n*-хлорбензоат, 76, —, 91—92 (из бзл.-петр. эф.), —; хризантемат, 76, 120—126/0,05, 66—67 (из бзл.-петр. эф.), —; бензолсульфонат, 80, 166—170/0,1, 62,5—63,5 (из бзл.-петр. эф.), —; β-нафталинсульфонат, 76, —, 89—90 (из эф.), —; *n*-толуолсульфо-

нат, 85, —, 86—87 (из эф.), —; хлорбензольсульфонат, 75, —, 84,5—85,5 (из эф.), —; а также $[2\text{-}C_2H_5O\text{-}4,5\text{-}(CH_2O_2)_2C_6H_2]_2$, 53, —, 125—126 (из хлф.-эф), —. К смеси 0,02 моля соответствующего винилового эфира и 2—3 капель конц. HCl добавляют 0,02 моля сезамола, через 25 мин. нагревают 30 мин. при 70° или в случае низкокипящих виниловых эфиров оставляют на несколько часов, получают ацетали $CH_3CH(OR)(OR')$, где R' = 3,4-метилендиоксифенил (даны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): этил, 90, 82—85/0,085, 1,5060, бутил, 92, 106—110/0,15, 1,4970; изобутил, 93, 94—97/ /0,075, 1,4964; 2-хлорэтил, 87, 111—113/0,08, 1,5236; 2-*н*-бутоксиэтил, 85, 121—125/0,075, 1,4930; 2-метоксиэтил, 90, 107—111/0,09, 1,5057; 2-(2'-этоксиэтокси)-этил, 89, 137—141/0,008, 1,4938; 2-этилгексил, 88, 120—124/ /0,075, 1,4911; 2-(2'-бутоксиэтокси)-этил, 55, 171—175/ /0,075, 1,4908; а также 2-(3',4'-метилендиоксифенокси)-тетрагидропиран (из дигидропирана), 89, 102—107/ /0,065, 1,5347; 2-(3',4'-метилендиоксифенокси)-диоксан (из *п*-диоксена), 35, 122—125/0,085, 1, 5111, т. пл. 75,5—76,5° (из эф.); 2-этокси-5-(3',4'-метилендиоксифенокси)-тетрагидрофуран (из 2,5-диэтокситетрагидрофурана), 30, 109—115/0,07, 1,5190; *бис*-3,4-метилендиоксифеноксиметан (из CH_2J_2), 44, —, т. пл. 121—122° (из эф.), —. При нагревании 0,01 моля I с небольшим избытком арилизоцианата в присутствии 2 капель пиридина 15 мин. образуются соответствующие уретаны [даны арил, выход уретана в %, т. пл. в °С (из CCl_4)]: фенил, 90, 122—122,5; *о*-толил, 87, 142,5—143,5; *м*-толил, 82, 84,5—85,5; *п*-толил, 88, 152,5—153,5; 1-нафтил, 90, 158—158,5. Приведены результаты испытаний синтезированных в-в в качестве синергетиков для пиретрина и аллетрина: например, установлено, что сложные эфиры I и карбоновых к-т не являются синергетиками, за исключением эфира I и хризантемовой к-ты, простые эфиры и ацетали обладают синергетическим действием.

Л. Яновская

57388. **Присоединение дифенилметана к сопряженным системам с участием атома водорода метиленовой группы, происходящее под влиянием амида калия. Циклизация продуктов присоединения действием полифосфорной кислоты. Тетенбаум, Хаусер** (Conjugate addition condensations of diphenylmethane involving methylene hydrogen by potassium amide. Cyclizations of products by polyphosphoric acid. Tetenbaum Marvin T., Hauser Charles R.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 229—233 (англ.)

К 0,2 моля KNH_2 в 300 *мл* безводн. жидкого NH_3 прибавляют 0,2 моля $(C_6H_5)_2CH_2$ (I) в равном объеме безводн. эфира, перемешивают 15 мин., приливают р-р 0,2 моля $C_6H_5CH = CHCOOC_2H_5$ (II) в безводн. эфире, удаляют NH_3, приливают эфир, кипятят 15 мин. и после обработки льдом и HCl (к-той) выделяют из эфирного слоя 66 *г* затвердевающего в рефрижераторе, не поддающегося кристаллизации $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CH_2$-$COOC_2H_5$ (III, IV к-та). 10 *г* III омыляют р-ром KOH; выход IV 84% (в пересчете на I), т. пл. 178—179° (из 50%-ной CH_3COOH). При р-ции 0,2 моля I с 0,2 моля II с применением 0,02 моля KNH_2 и кипячении в смеси жидкого NH_3 с эфиром (5 час.) выход продукта р-ции, омыленного в IV, составил всего 24%. При замене KNH_2 на $NaNH_2$ из 0,1 моля I образовалось 23 *г* III. 8 *г* неочищ. III нагревают с избытком полифосфорной к-ты (V) (125—130°, 30 мин.) и получают циклич. кетон, представляющий собой 3-(дифенилметил)-инданон-1, или, что более вероятно, 3,4-дифенилтетралон-1, выход 50% (неочищ.) в пересчете на I, т. пл. 164,5—165° (из эф.). При циклизации чистой IV в аналогичных условиях выход кетона составляет 57%, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 290° (из лед. CH_3COOH). К р-ру $(C_6H_5)_2CHK$ (Ia) (из 0,1 моля KNH_2, 0,1 моля I, 300 *мл* жидкого NH_3 и ~ 50 *мл* безводн. эфира) прибавляют 0,1 моля $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$, через 1 час обрабатывают, как при синтезе III, и отфильтровывают 2,3,3-трифенилбутирофенон (VI), выход 80% (неочищ.), т. пл. 187—188° (из хлф.-петр. эф.). VI не дает оксима и ДНФГ. Аналогично VI взаимодействием $C_6H_5CH=C(C_6H_5)CN$ с Ia получают нитрил $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)CN$ (VII), выход 62%, т. пл. 211—211,5° (из хлф.-эф.). VII не удается гидролизовать. VI и VII не циклизуются при нагревании с V (125—130°, 30 мин.) или действием конц. H_2SO_4. При взаимодействии Ia с $C_2H_5OCH=C(COOC_2H_5)_2$ (VIII) после обычной обработки получают масло, отгоняют в вакууме I и VIII, остаток гидролизуют р-ром KOH, образовавшуюся к-ту $(C_6H_5)_2CHCH=C(COOH)_2$ нагревают с V (125°, 30 мин.) и выделяют 1-окси-4-фенил-2-нафтойную к-ту, выход 47%, т. пл. 227—228° (разл.; из хлф.-лигр.). Для доказательства строения 1-окси-4-фенил-2-нафтойную к-ту декарбоксилируют нагреванием выше т-ры плавления и получают 4-фенилнафтол-1, выход 67%, т. пл. 139—140° (из хлф.-лигр.)

Г. Браз

57389. **Конденсации метилового эфира бензгидрила с участием α-водорода под влиянием амида калия. Циклизация продуктов присоединения к сопряженным системам действием полифосфорной кислоты. Хаусер, Тетенбаум** (Condensations of benzhydryl methyl ether involving α-hydrogen by potassium amide. Cyclization of conjugate addition product by polyphosphoric acid. Hauser Charles R., Tetenbaum Marvin T.), J. Organ. Chem., 1957, 23, № 2, 233—235 (англ.)

100 *г* $(C_6H_5)_2CHBr$ перемешивают ~ 12 час. с 333 *мл* абс. CH_3OH, приливают водн. р-р KOH, отделяют метанольный слой, объединяют его с эфирными вытяжками из водн. слоя и разгоняют. Выход $(C_6H_5)_2CHOCH_3$ (I) 97%, т. кип. 129°/5 *мм*. К суспензии 0,1 моля KNH_2 в 500 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,1 моля I в равном объеме безводн. эфира, перемешивают 15 мин. и приливают 0,1 моля $C_6H_5CH_2Cl$ в эфире. Перемешивают 1 час, удаляют NH_3 при нагревании, приливают равный объем эфира, кипятят 15 мин., разлагают льдом и HCl (к-той) и выделяют из эфирного р-ра $(C_6H_5)_2C$-$(CH_2C_6H_5)OCH_3$, выход 63% (неочищ.). т. пл. 93° (из CH_3OH-бзл.). К суспензии $(C_6H_5)_2CKOCH_3$ (II), полученного, как выше, из 0,1 моля KNH_2 и 0,1 моля I, прибавляют 0,1 моля $C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5$ в равном объеме эфира, удаляют NH_3, заменяют его эфиром, кипятят 30 мин. и после разложения получают $(C_6H_5)_2C$-$(OCH_3)CH(C_6H_5)CH_2COOC_2H_5$ (III), выход 62% (неочищ.), т. пл. 139—140° (из эф.). 7 *г* III нагревают с избытком полифосфорной к-ты (125—130°, 30 мин.); выход 3,4-дифенил-4-метокситетралона-1 (IV) 98% (неочищ.), т. пл. 106,5—107,5° (из сп.). Строение IV подтверждено его ИК-спектром. Оксим IV, т. пл. 178° (из сп. + вода). Для ароматизации IV 1 *г* его прибавляют к 138 *г* безводн. HF и медленно испаряют р-р (~ 20°, ~ 12 час.). Получают 3,4-дифенилнафтол-1, выход 98%, т. пл. 143—144°. Последний при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ превращается в ацетильное производное, выход 78%, т. пл. 165—166° (из сп.). Суспензию II, полученную, как указано выше, из 0,1 моля I, перемешивают 15 мин., заменяют NH_3 на безводн. эфир, кипятят 30 мин., прибавляют твердую CO_2 и после ее испарения приливают воду и эфир. Из щел. р-ра выделяют $(C_6H_5)_2C(OCH_3)COOH$, выход 10%, т. пл. 108,5—109,5°.

Г. Браз

57390. **Получение кеталей из вторичных спиртов. Стивенс, Мак-Лейн, Уэйнхеймер** (The formation of ketals from secondary monohydric alcohols. Stevens C. L., McLean R. L., Weinheimer A. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 40, 1321—1322 (англ.)

При действии на 2-метил-3-фенил-3-изопропокси-2,3-эпоксипропан (I) избытка $(CH_3)_2CHOH$ (II) в присутствии H+ образуется $C_6H_5C[OCH(CH_3)_2]_2COH(CH_3)_2$ (III). Также из 2-метил-3-фенил-3-циклогексилокси-2,3-эпоксипропана (IV) получен $C_6H_5C(OC_6H_{11})_2COH(CH_3)_2$ (V). Однако 2-метил-3-фенил-3-(*втор*-бутокси)-2,3-эпоксипропан (VI) с $CH_3CH(C_2H_5)OH$ (VII) в тех же условиях дал неожидаемый оксикеталь, а $C_6H_5COCOH(CH_3)_2$ (VIII). Тот факт, что под влиянием $MgBr_2$ VI перегруппировывается в $C_2H_5CH(CH_3)OC(CH_3)(C_6H_5)COCH_3$ (IX), указывает на то, что р-ция образования VIII (в результате дегидратации VII с последующим взаимодействием воды с VI) идет быстрее, чем катализируемое к-той разложение VI на бутилен и оксикеталь. III легко гидролизуется в соответствующий оксикетон. III устойчив при длительном хранении в чистом сосуде, в присутствии же каталитич. кол-ва $AlCl_3$ или к-ты при т-ре ~ 20° III регенерирует II и I. I и VI получены р-цией $C_6H_5COCBr(CH_3)_2$ с алкоголятом Na в жидком NH_3. Приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d^{25}: **I**, 72, 80—81/5, 1,4779, 0,9475; **III**, 58, 82—83/0,5, 1,4889, 0,9920; **IV**, 58, 88—90/0,5, 1,5047, —; **V**, 45, 155—160/0,2, —, —; **VI**, 82, 82—83/0,5, 1,4785, 0,9576. Строение **IX** доказано образованием $C_6H_5COCH_3$ при бекмановской перегруппировке второго рода оксима **IX**. Г. Крюкова

57391. **Получение ацеталей в щелочной среде. Шмиц** (Herstellung von Acetalen in alkalischem Medium. Schmitz Ernst), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 410—414 (нем.)

Действием $(CH_3)_2SO_4$ (I) в щел. среде на CH_2O, *о*-(IIa), *м*-(IIб) и *п*-$NO_2C_6H_4CHO$ (IIв), изофталевый (III) и терефталевый (IV) диальдегиды получены соответствующие ацетали (АЦ). *о*-Фталевый (V) диальдегид образует в этих условиях 1,3-диметоксифталан (VI). Автор считает, что ацеталированию в щел. среде подвергаются лишь альдегиды с малой плотностью электронов у карбонильного С-атома. Р-р 5 *г* альдегида и вычисленного кол-ва I в 10—30 *мл* CH_3OH приливают за 30 мин. (0°) к 2 н. NaOH (1,3—1,5 моля на 1 моль I), нагревают 10 мин. при ~95°, извлекают эфиром, обрабатывают $NH_2OH \cdot HCl$, затем разб. р-ром NaOH и перегонкой выделяют АЦ (перечисляются АЦ, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): диметилацеталь **IIa**, 85, 131,5—133/9, 1,5180; диметилацеталь **IIб**, 84, 145—146/9, 1,5246; диметилацеталь **IIв**, 85, 146—148/9, —, т. пл. 28°; **VI**, 89, 113,5—115/11, 1,5110; тетраметилацеталь **III**, 64, 140—142/11, 1,4918; тетраметилацеталь **IV**, 61, 138—139/9, —, т. пл. 53° (из водн. CH_3OH в атмосфере N_2). К 500 *мл* 4 н. NaOH прибавляют за 2 часа (0°) одновременно 30%-ный CH_2O (1 моль) и 2 моля I; получают $CH_2(OCH_3)_2$ с выходом 42%. Кипятят 20 час. 5 *г* V, 10 *г* I, 10 *мл* CH_3OH и 0,2 *мл* 12%-ного р-ра HCl в CH_3OH, обрабатывают 10 *мл* конц. р-ра NaOH, разбавляют водой и перегонкой выделяют тетраметилацеталь V, выход 94%, т. кип. 128—129°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4918. П. Аронович

57392. **О синтезе N-(оксиарил)-арилкетиминов. Контарель, Суй** (Sur la synthèse des N-(hydroxyaryl) arylcétimines. Cantarel Roger, Souil François), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 9, 1436—1438 (франц.)

При нагревании при ~110° дифенилкетимина с *о*-, *м*- или *п*-аминофенолами получаются с почти колич. выходами N-*о*-окси-[т. пл. 157°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 181°], N-*м*-окси-(т. пл. 173°; ХГ, т. пл. 182°) и N-*п*-окси-(т. пл. 169°; ХГ, т. пл. 201°)-фенилдифенилкетимины, гидролизующиеся в бензофенон и соответствующие аминофенолы, образующие моносольваты с CH_3OH, C_2H_5OH и *п*-C_3H_7OH и гидрирующиеся над скелетным Ni в неустойчивые амины $(C_2H_5)_2CHNHC_6H_4OH$ (орто-изомер, т. пл. 145°), образующие устойчивые ХГ, т. пл. 149, 162 и 197° соответственно. Д. Витковский

57393. **Окислительное декарбоксилирование некоторых α-оксикислот комплексом бензоата серебра с йодом. Раман** (Oxidative decarboxylation of some alpha-hydroxy acids with silver iodide dibenzoate. Raman P. S.), Current Sci., 1958, 27, № 1, 22 (англ.)

Найдено, что комплекс $2C_6H_5COOAg \cdot J_2$ (I) окисляет с декарбоксилированием α-оксикислоты (ОК) в соответствующие альдегиды (АД) или кетоны (КТ) [охарактеризованы в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ)] с хорошим выходом. Р-ция с ароматич. ОК происходит легко, в то время как винная и лимонная к-ты не реагируют. 1 моль ОК (порошок) прибавляют к теплому I (выделяется CO_2), полученному из 2 молей C_6H_5COOAg и 1 моля J_2 в абс. C_6H_6, кипятят 1,5 часа, фильтруют теплым, промывают $NaHCO_3$ и водой, выделяют АД или КТ (приводятся исходная ОК, полученное в-во, выход в %): $C_6H_5CHOHCOOH$, C_6H_5CHO, 72; 4-$CH_3OC_6H_4CHOHCOOH$, 4-$CH_3OC_6H_4CHO$, 67, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CHOHCOOH$, пиперонал, 76; $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$, бензофенон, 83; $C_6H_5CH_2CHOHCOOH$, $C_6H_5CH_2CHO$,— (сильное осмоление; выход ДНФГ невелик). В. Скородумов

57394. **О 3,4,5-трифенилбензойной кислоте. Полячкова, Ахматович, Бём** (O kwasie 3,4,5-trójfenylobenzoesowym. Polaczkowa Wanda, Achmatowicz Osman, Jr, Böhm Jarosław), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 115—122 (польск., рез. англ.)

Проводился синтез 3,4,5-трифенилбензойной к-ты (I) для определения ее строения. Исходным продуктом были 4-окси-2,3,4-трифенилциклопентен-2-он-I (II) и ангидрид малеиновой к-ты (III), которые в диеновом синтезе при мол. отношении II и III = 1 : 1 образуют главным образом 3,4,5-трифенилфталевую к-ту (IV), при отношении 1 : 2— ангидрид IV и диангидрид (V) 1,2,3-трифенилбицикло-[2,2,2]- октен -2-тетракарбоновой-5,6,7,8 к-ты (VI), а при отношении 1 : 4 — только V. I получают термич. разложением V. Р-ция проводилась нагреванием Cu-соли VI при 190°. Результатом разложения V в присутствии щел. карбоната меди при тождественных условиях является I и небольшое кол-во 1,2,3-трифенилбензола (VII). Образование IV—VII объясняется следующим рядом р-ций: II дегидратируется в соответствующий диенон, дающий с III кетон (VIII); последний, теряя CO, дает новый диен (IX), который с III образует V; затем в результате ароматизации и отщепления III переходит в I; из V побочно образуется VII. 32,6 *г* II и 39,2 *г* III нагревают медленно до 200—210°, после 30 мин. смесь охлаждают, добавляют CH_3OH и фильтруют; получают V, выход 63%, т. пл. 315—317° (разл.). Растворением V в 2%-ном NaOH и осаждением 5%-ной водн. HCl получают VI, которая уже при 90° переходит в V. Метиловый эфир VI получают из VI и CH_2N_2, т. пл. 216—217°. Получение IV: р-цию проводят как для V, но с кол-вом III вдвое меньшим; получают 16 *г* V, а остаток после кристаллизации V растворяют в C_6H_6, извлекают 3%-ным NaOH и из водн. р-ра осаждают сырой IV при помощи разб. HCl; получают 6 *г* продукта, т. разл. 216—218° (из разб. CH_3COOH). Метиловый эфир IV получают из к-ты и CH_2N_2, т. пл. 174—175° (из ацетона-CH_3OH). Гидролизом метилового эфира IV в спирт.

р-ре получают чистый IV, т. пл. (зависима от т-ры ввода в прибор) 229—236° (из разб. CH_3COOH). 10 г V и 3,5 г NaOH растворяют в 50 мл воды, нейтрализуют до pH 7 и осаждают водн. р-ром $CuCl_2$; получают 13,58 г светло-голубого порошка; последний обрабатывают хинолином (50 мл) и нагревают при 200° в течение 20 мин.; охладив, добавляют 5 г NaOH в 50 мл воды и отгоняют р-ритель с водяным паром; остаток перекристаллизовывают из воды и, растворив в воде, осаждают HCl; осажденную I извлекают эфиром, выход 46%, т. пл. 265—266,5° (из сп.). Метиловый эфир I (из I и CH_2N_2), т. пл. 141,5—142,5° (из CH_3OH). 1 г V нагревают с 0,2 г основного карбоната меди и 10 мл хинолина 1 час при 220—230°; охладив, добавляют 10 мл 10%-ного NaOH и отгоняют хинолин с водяным паром; в конце отгонки в холодильнике появляются кристаллы VII, которые очищают возгонкой, выход 10 мг, т. пл. 158—159°; из остатка выделяют 0,2 г I через Na-соль. W. Lewenstein

57395. Получение ароматических кислот окислением боковых цепей в ароматических соединениях азотной кислотой. Сообщение 2. Назаров И. Н., Семеновский А. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1101—1104

В продолжение прошлых работ (см. сообщение 1, РЖХим, 1956, 12827) окислением разб. HNO_3 боковых цепей в $RC_6H_4CH_2Cl$, где R = Cl (I), Br (II) и F (III), а также в $R'C_6H_4R''$, где R' = Cl (IV), Br (V) и NO_2 (VI), здесь и далее $R'' = CH_3$ (а), C_2H_5 (б), $CH(CH_3)_2$ (в), и в $BrCH_2C_6H_4R''$ (VII) получены соответственно Cl-, Br-, F- и $NO_2C_6H_4COOH$ (VIII—XI) и $HOOCC_6H_4COOH$ (XII). Окислением VIа—в (смесь *о*- и *п*-изомеров, полученных нитрованием соответствующих углеводородов) получена смесь *о*- и *п*-изомеров XI с выходом 75—85%; из IVа—в и Vа—в также получена смесь *о*- и *п*-изомеров VIII и IX с выходами соответственно 65—77% и 69—71%. При окислении I—III (полученных хлорметилированием соответствующих галоидобензолов) также выделена смесь *о*- и *п*-изомеров VIII—X, что указывает на образование при хлорметилировании смеси изомеров, а не исключительно *п*-изомера (РЖХим, 1954, 32309). Выход смеси *о*- и *п*-изомеров XII (при окислении VIIа—в) 61—81%. Окисление йодпроизводных до JC_6H_4COOH не протекает гладко. Окисления проводили в стальном вращающемся автоклаве избытком (~20%) 20%-ной HNO_3 1,5 часа при 200°; *п*-изомер отфильтровывали, а из маточного р-ра после упаривания выделяли *о*-изомер. Выделение чистых *о*- и *п*-IX (при окислении Vа—в и IIа—в связано с длительной очисткой *о*-изомера путем перевода в Ag- или другие соли и многократной кристаллизацией. Г. Крюкова

57396. Получение α-аллил-β-(4-алкоксифенил)-пропионовых кислот. Сообщение 1. Аракелян С. В., Дангян М. Т., Гитакан ашхатутюннер. Еревани амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-та, 1957, 60, 25—51 (арм.; рез. русск.)

Синтезированы n-$ROC_6H_4CH_2CH(CH_2CH{=}CH_2)COOH$ (I) по схеме: n-$ROC_6H_4CH_2CH(COOC_2H_5)_2 + CH_2{=}CHCH_2Br$ (+Na, C_6H_6) → n-$ROC_6H_4CH_2C(COOC_2H_5)_2$-$CH_2CH{=}CH_2$ (II) (+NaOH; HCl) → n-$ROC_6H_4CH_2C(COOH)_2CH_2CH{=}CH_2$ (III) (+ нагревание) → I. Приведены R и последовательно выход в %, т. пл. в °C, $n^{20}D$ и n_4^{20} для II и затем для I: CH_3, 80,60, 182—183, 1,5000, 1,07929, 88,70, 185—189, 1,5250, 1,08015; C_2H_5, 84,80, 175—180, 1,4975, 1,06912, 96,52, 186—190, —, —; C_3H_7, 80,34, 190—195, 1,4955, 1,05413, 95,87, 194—195, 1,5165, 1,0480; *изо*-C_3H_7, 82,51, 183—185, 1,4942, 1,05233, 97,05, 187, 1,5133, 1,0414; C_4H_9, 81,39, 195—199, 1,4940, 1,04426, 95,79, 206—209, 1,5121, 1,03351; *изо*-C_4H_9, 72,90, 213—215, 1,4930, 1,04040, 89,58, 184, 1,5105, 1,0303; *изо*-C_5H_{11}, 76,88, 199—200, 1,4920, 1,03206, 95,76, 198—201, 1,5085, 1,0190. Приведены R, выход в % III и т. пл. в °C: CH_3, 86,21, 120; C_2H_5, 98,34, 124—125; C_3H_7, 95—35, 101; *изо*-C_3H_7, 96,58, 123—125; C_4H_9, 95,20, 122; *изо*-C_4H_9, 95—70, 100; *изо*-C_5H_{11}, 96,27, 102. М. А.

57397. Синтез алкилдифенилмасляных кислот. Мацуда, Киккава (Matsuda Sumio, Kikkawa Shôichi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1577—1581 (японск.)

К 18 г $AlCl_3$ в 200 мл дихлорэтана при 0—5° добавляют 6,1 г янтарного ангидрида и затем постепенно р-р 24 г 4-$C_{18}H_{37}C_6H_4C_6H_5$ в 24 мл дихлорэтана, перемешивают 4 часа при ~20°, разлагают льдом, HCl (к-та), отгоняют с паром, получают 4-$RC_6H_4C_6H_4COCH_2CH_2COOH$ (I), $R{=}C_{18}H_{37}$, выход 70%, т. пл. 154—155°. Аналогично получены I (даны R, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 81, 187—188; C_4H_9 (Iа), 65, 185,5—186,5; C_6H_{13}, 51, 178—179; C_8H_{17}, 51, 169—170; $C_{12}H_{25}$, 53, 160—161. 17 г Iа, 9 г KOH и 250 мл этиленгликоля нагревают и смешивают постепенно с 8 мл 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, перемешивают 2 часа при 135°, 3 часа при 195°, разлагают водой, получают 4-$RC_6H_4C_6H_4(CH_2)_3COOH$ (II), $R{=}C_4H_9$, выход 62%, т. пл. 120—121°. Аналогично получены II (даны R, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 90, 132,5—133,5; C_6H_{13}, 63, 118—119; C_8H_{17}, 69, 116,5—117,5; $C_{12}H_{25}$, 66, 113—114; $C_{18}H_{37}$, 62, 110—111. Строение I и II подтверждено УФ- и ИК-спектрами. Л. Яновская

57398. Окислительная циклизация дифенилкарбоновой-2 кислоты. Кеннер, Меррей, Тайлор (Oxidative cyclisation of diphenyl-2-carboxylic acid. Kenner G. W., Murray M. A., Tylor C. M. B.), Tetrahedron (Internat. J. Organ. Chem.), 1957, 1, № 3, 259—268 (англ.)

При окислении дифенилкарбоновой-2 к-ты (I) происходит циклизация с образованием 3,4-бензкумарина (II). Аналогично окисляются замещ. I. Рассматривается ионно-радикальный механизм р-ции. К р-ру 50 г *м*-нитроанилина в 140 мл конц. HCl и 75 мл воды прибавляли $NaNO_2$, затем при 0° вводили 1 л метилбензоата, добавляли 140 г CH_3COONa в 350 мл воды и через 48 час. органич. слой упаривали при 100°/1 мм, а из остатка хроматографированием на Al_2O_3 выделяли 15% метилового эфира 3′-нитродифенилкарбоновой-2 к-ты (III к-та), т. пл. 94—95° (из CH_3OH), и 13% метилового эфира 3-нитродифенилкарбоновой-4 к-ты (IV к-та), т. пл. 147—148° (из CH_3OH). При щел. гидролизе получена III, т. пл. 155—157° (из водн. CH_3COOH), и IV, т. пл. 313—314° (разл.; из сп.). Строение IV доказано восстановлением до аминокислоты с последующим окислением до терефталевой к-ты или диазотированием и элиминированием аминогруппы с образованием дифенилкарбоновой-4 к-ты. Восстановление III над PtO_2 при т-ре ~ 20° приводит к 3′-аминодифенилкарбоновой-2 к-те (V), т. пл. 174—176° (из сп.), ацетильное производное, т. пл. 185—187° (из воды). Диазотированием V с последующей обработкой фосфорноватистой к-той получена I, т. пл. 109—111°. Р-цией Зандмейера из V синтезирована 3′-циандифенилкарбоновая-2 к-та (VI), т. пл. 156—157° (из воды). Аналогично из V диазотированием, разложением и метилированием получена 3′-метоксидифенилкарбоновая-2 к-та, т. пл. 88—90° (из воды). К 0,25 г I в 20 мл CH_3COOH за 5 час. при 90° добавляли 1 мл 30%-ной H_2O_2. После упаривания в вакууме выделено 16% II и 79% I. Дифеновая к-та (VII) в этих условиях дает 3% II, фенантренхинон дает 1% II и 77% VII. При окислении I действием H_2O_2 в CF_3COOH выход II 63%, в CCl_3COOH 33%, в воде 5%, в *трет*-бутаноле 0%. Окисление CrO_3 в водн. CH_3COOH (100°, 45 мин.) дает II с выходом 50%. При анодном окислении (Pt-электрод, 18°, 0,6 *а*, 60 *в*) из I получено 19% II за 1 час (за 2 часа 33%). Аналогично окислены

5′-замещ. I (приведены заместитель, выход лактона в % при действии H_2O_2 в CH_3COOH, при действии CrO_3, при анодном окислении): CH_3O, 30, 15, 21; CH_3CONH, 30, 1, 0; CN, 7, 8, 15; NO_2 2, 4. 2. Действием $SOCl_2$ на I с последующей обработкой Na_2O_2 синтезирована перекись *бис*-(дифенил-2-карбонила), т. пл. 107—108° (из водн. ацетона), которая при нагревании (80°) с CH_3COOH или CCl_4 дает смесь **I** и **II**. Аналогично получены перекиси из **III** и **VI**, т. пл. 123° (из водн. ацетона) и 126° соответственно, которые при разложении образуют соответствующие замещ. **II**. Проводили сочетание $C_6H_5N_2Cl$ с **II** и получили лактон 2′-окси-5-фенилазодифенилкарбоновой-2 к-ты (**VIII**), т. пл. 174—175° (из сп.). При избытке соли диазония образуется вторая азогруппа, и после восстановления (с ацетилированием) получен лактон 2′-окси-3′, 5′-*бис*-ацетамидодифенилкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 350—353° (из CH_3COOH). Так же из **VIII** с $Na_2S_2O_4$ синтезирован аминолактон (**IX**), т. пл. 188—189° (из сп.), ацетильное производное, т. пл. 231—232° (из водн. CH_3COOH). Р-цией Зандмейера из **IX** получить 5′-цианлактон не удалось. Это в-во, т. пл. 203—204°, выделено при разложении перекиси **VI**. Из **IX** диазотированием, разложением с последующим метилированием получен 5′-метоксилактон, т. пл. 121—123°. При нитровании **II** образуется 5′-нитролактон, т. пл. 259—261° (из CH_3COOH), строение которого подтверждено восстановлением нитрогруппы с образованием 5′-ацетамидолактона.

А. Кост

57399. **О дегидратации замещенных фталаминокислот во фталимидные соединения в водных растворах. Дрефаль, Фишер** (Über die Dehydratisierung substituierter Phthalamidsäuren zu Phthalimido-Verbindungen in wässriger Lösung. Drefahl Günther, Fischer Friedrich), Liebigs Ann. Chem., 1957, 610, № 1—3, 166—172 (нем.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 34340) изучена дегидратация (ДГ) замещ. фталаминокислот типа $RCH_2NHCOC_6H_4COOH$-*o*, где $R = R'C_6H_4$-CHOH (I) или $R'C_6H_4CO$ (II), R′ = H, Br, COOH или CH_2COOH, во фталимидные соединения в разб. водн. р-рах. Установлено, что ДГ **II** имеет место лишь в присутствии HCl (к-та), причем с увеличением ее конц-ии от 1 до 37% выход фталимида возрастает от ~0 до 36%. Легкость ДГ **I** по сравнению с **II** свидетельствует о том, что α-HO-группа принимает участие в р-ции ДГ. Это подтверждается тем, что легкость ДГ зависит от пространственного расположения HO-группы; так *трео*-$C_6H_5CHONCH(CH_3)NHCOC_6H_4COOH$-*o* (*трео*-III) в 5%-ном р-ре дегидратируется за 10 мин. при 100° на 10%, в то время как *эритро*-**III** в тех же условиях реагирует менее чем на 1%. Восстановление α-фталимидопропиофенона по Меервейну — Понндорфу и последующий гидролиз 1 н. NaOH при ~20° приводит к *трео*-**III**, который с N_2H_4 дает норпсевдоэфедрин. Из этого следует, что заключение, ранее сделанное (РЖХим, 1956, 71535) об *эритро*-конфигурации промежуточного 1-фенил-1-окси-2-фталимидопропана (**IV**), неверно, ошибка произошла из-за того, что **VI** при гидролизе HBr + лед. CH_3COOH по Мюллеру дал (±)-норэфедрин вследствие инверсии. Полученные данные подтверждают ранее установленное правило (Cram D. J., Eihafez F., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5828). 42 г *n*-бромфенацилбромида, 100 мл $HCON(CH_3)_2$ и 28 г фталимида K перемешивают 30 мин. и добавляют 200 мл $CHCl_3$ и 500 мл воды, выход 1-(*n*-бромфенил)-1-кето-2-фталимидоэтана (**V**) 84%, т. пл. 215,5° (из лед. CH_3COOH). 5 г **V** растворяют при слабом нагревании в 5%-ном спирт. KOH, разбавляют водой до 200 мл, осторожно подкисляют HCl и переосаждают несколько раз HCl из разб. NaOH; выход **II** (R′ = Br) 90%, т. пл. 185°. К 16 г $C_2H_5OCOC_6H_4COCH_3$ в 100 мл CCl_4 медленно прибавляют 14 г Br_2 и в вакууме отгоняют CCl_4, выход бромпроизводного 90%, т. пл. 78° (из CH_3OH); 2,6 г последнего, 10 мл $HCON(CH_3)_2$ и 1,8 г фталимида K через 30 мин., встряхивают с 15 мл $CHCl_3$ и 30 мл воды и отгоняют р-ритель; выход 1-(*n*-карбоксифенил)-1-кето-2-фталимидоэтана 84%, т. пл. 152° (из лед. CH_3COOH), 1 г которого растворяют в 10 мл 1 н. NaOH, через 30 мин. подкисляют HCl, выход **II** (R′ = COOH) 72%, т. пл. 182—183°. 5 г **II** (R′ = H) растворяют в 200 мл воды и 1 н. NaOH, гидрируют над 1 г Pd-черни при ~20°, упаривают, подкисляют HCl и переосаждают; выход **I** (R′ = H) 88%, т. пл. 120—125°. 10 г **V** восстанавливают 12 час. 20 г изопропилата Al в 300 мл *изо*-C_3H_7OH, разлагают 70%-ным *изо*-C_3H_7OH и упаривают в вакууме; выход 1-(*n*-бромфенил)-1-окси-2-фталимидоэтана (**VI**) 50%, т. пл. 199° (из лед. CH_3COOH). 4 г **VI** при нагревании растворяют в избытке 50%-ного спирт. KOH, разбавляют водой до 10 мл и подкисляют HCl; выход **I** (R′ = Br) 92%, т. пл. 179—181°. **II** (R′ = COOH) гидрируют аналогично **II** (R′ = H) и получают **I** (R′ = COOH) · H_2O, выход 85%, т. пл. 124—126°. 1,5 г (±)-норэфедрина, 2,3 г фталевого ангидрида и 25 мл лед. CH_3COOH оставляют на 12 час. при ~20°, добавляют 50 мл воды и переосаждают HCl из $NaHCO_3$, выход *эритро*-**III** 80%, т. пл. 163°. Последний растворяют в кипящей лед. CH_3COOH, охлаждают и получают *эритро*-имид, выход 80%, т. пл. 154°. Аналогично из Ψ-норэфедрина получают *трео*-**III**, выход 80%, т. пл. 167°. *Трео*-**III** получают также путем растворения соответствующего *трео*-имида в 1 н. NaOH с последующим подкислением, выход 90%. Аналогично *эритро*-имиду получают *трео*-имид, выход 80% т. пл. 134°.

Ю. Волькенштейн

57400. Амиды 4-окси- и 4-алкоксиизофталевой кислот. Гладич, Линдси, Тейлор (The amides of 4-hydroxy- and 4-alkoxy-isophthalic acids. Gladych J. M. Z., Lindsey A. S., Taylor E. P.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4834—4836 (англ.)

Для фармакологич. исследований синтезированы амиды 4-оксиизофталевой и 4-RO-изофталевой к-т (к-ты **I** и **II**). 21 г диметилового эфира **I** (**Ia**) нагревают с ~50 мл жидкого NH_3 (100—110°, 30 час.), растворяют в воде и фильтрат подкисляют 2 н. HCl, выход диамида **I** (**III**) 10 г, т. пл. 264—264,5° [разл.; из сп. и из водн. $HCON(CH_3)_2$]. Если 21 г **Ia** нагревать (90—100°, 15 час.) с 40 мл жидкого NH_3, образуется 16,5 г (неочищ.) метилового эфира 3-моноамида **I** (**IV**; **V** 3-моноамид **I**), т. пл. 256—257° (из сп.). 2 г **IV** выдерживают 5 час. при 20° с 30 мл 1 н. NaOH и после подкисления получают **V**, т. пл. 296—297° (разл.). Для доказательства строения **V** синтезирован встречным путем из *o*-$KOC_6H_4CONH_2$ и твердой CO_2 по Кольбе — Шмитту. 3,6 г **V**, 50 мл CH_3OH и 30 мл C_6H_6 нагревают 15 час. с 1 г *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ в приборе Дина и Старка, выход **IV** 2,6 г (неочищ.). **IV** получают также при кипячении 2 г **Ia** с 25 г NH_4OH (*d* 0,88), выход 0,5 г. 4 г диэтилового эфира **I** (**Iб**) нагревают с ~30 мл жидкого NH_3 и 60 мл спирта (100°, 9 час.), упаривают и выделяют 3,5 г этилового эфира **V** (неочищ.), т. пл. 225—226° (из сп.); вопреки указаниям Якобсена (Jacobsen, Ber., 1878, 11, 380), при этом наряду с эфиром **V** образуется лишь небольшое кол-во **III**. Попытка получить **III** из 10 г **I** действием 35 мл $SOCl_2$ (кипячение, 6 час.) с последующим удалением избытка $SOCl_2$ и обработкой продукта р-ции при 0° NH_4OH (*d* 0,88) привела к образованию 5,3 г в-ва с т. пл. 249—250° (разл.), являющегося, по-видимому, смесью **V** с 1-моноамидом **I**. Для получения **II** 1 моль **Ia**, 2 моля бромистого или йодистого алкила и 1 моль безводн. K_2CO_3 кипятят 35—40 час., упаривают, разбавляют водой извлекают бензолом и остаток после испарения бензола гидролизуют 4 молями NaOH в

виде 2 н. р-ра (5 час., ~ 20°) с добавлением спирта до образования однородного р-ра. Синтезированы II (указан R, выход в %, т. пл. в °С): $C_6H_5CH_2$, 71 (неочищ.), 194—195 (из ацетона-петр. эф.); $CH_2{=}CHCH_2$, 62, 222—223 (разл.; из водн. CH_3OH); $(CH_3)_2CHCH_2$, 5, 211—212 (из водн. сп.); *втор*-C_4H_9, 5, 177—178 (из водн. сп.); CH_3 (IIa), —, 276 (разл.); C_2H_5, —, 261—262; *н*-C_3H_7, —, 231—232; *изо*-C_3H_7, —, 224—225; *н*-C_4H_9 (IIб), —, 195—196. Из II действием $SOCl_2$ с последующей обработкой NH_4OH или в некоторых случаях $(NH_4)_2CO_3$, как указано выше для I, синтезированы диамиды II (указаны R, выход в %, т. пл. в °С и р-ритель для кристаллизации): CH_3, 30 (неочищ.), 246—247, спирт; C_2H_5, 79, 275—276 (разл.), водн. спирт; *н*-C_3H_7, 78, 243—244 (разл.), водн. $HCON(CH_3)_2$; *изо*-C_3H_7, 62, 197—198, спирт; $CH_2{=}CHCH_2$, 100, 220—221 (разл.), водн. $HCON(CH_3)_2$; *н*-C_4H_9, 90, 261—262, водн. $HCON(CH_3)_2$; $C_6H_5CH_2$, 100, 227—228, спирт. Продукт р-ции из IIa, обработанный $(NH_4)_2CO_3$ прежде, чем $SOCl_2$ был удален полностью, содержал значительное кол-во метоксицианбензамида, т. пл. 256—257° (из сп.), очевидно, образовавшегося в результате дегидратации. Диамид IIб синтезирован с хорошим выходом кипячением (40 час.) 1,8 *г* III с 3 *г* *н*-C_4H_9Br, 1,4 *г* безводн. K_2CO_3 и 50 *мл* спирта.

Г. Браз

57401. О получении и этерификации 2,6-диметилтерефталевой кислоты. Какья, Валь (Sur la préparation et l'estérification de l'acide diméthyl-2-6 téréphtalique. Cachia Harc, Wahl Henri), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 310—314 (франц.)

2,6-диметилтерефталевая к-та (I) может быть синтезирована бромированием 1 молем Br_2 холодной взвеси бромгидрата 2,6-диметиланилина в 46%-ной HBr в 4-бром-2,6-диметиланилин, выход 100%, т. пл. 49—50° (из гептана), превращаемый по Зандмейеру в 1,4-дибром-2,6-диметилбензол (II), выход 60%, т. кип. 116—118°/7 *мм*, т. пл. 28° (из гептана); цианированием II 2 молями CuCN в пиридне при 220—230° получается 1,4-дициан-2,6-диметилбензол (III), выход 95%, т. пл. 172° (из сп.); III гидролизуется кипящим (48 час.) водно-спирт. р-ром KOH в 2,6-диметил-4-карбоксибензамид, выход 85%, т. пл. 234° (из сп.), который при постепенном вливании его р-ра в конц. H_2SO_4, в нагретую до 120—130° нитрозилсерную к-ту превращается с 85%-ным выходом в I, т. пл. 301° (из 50%-ного CH_3OH). I метилируется CH_3OH в присутствии конц. H_2SO_4 (кипячение 2 часа) в 4-монометиловый эфир, выход 90%, т. пл. 190° (из CH_3OH); при метилировании I $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде в зависимости от условий могут быть получены 1-монометиловый эфир I (IV) и диметиловый эфир I (V), образующийся также при р-ции I с CH_3OH в олеуме. Р-ции $COOCH_3$-группы V различны. Горячий 0,1%-ный спирт. р-р KOH превращает V в IV; кипящий (2 часа) 40%-ный р-р KOH в спирте или смесь 96%-ной H_2SO_4 и 20%-ного олеума (1 : 1) полностью гидролизуют V в I. При нагревании V с CH_2OHCH_2OH (VI) получается *бис*-(3,5-диметил-4-карбометоксибензоат) этиленгликоля (VII), превращающийся при кипячении в тех же условиях с избытком VI в моно-(3,5-диметил-4-карбометоксибензоат) этиленгликоля, т. пл. 56° (из водн. CH_3OH); фенилуретан, т. пл. 93° (из гексана), образующийся также при р-ции V с избытком VI. Способ, разработанный для получения V, применен к синтезу метиловых эфиров 2,6-диметил-(VIII) и 4-бром-2,6-диметил-(IX)-бензойных к-т. В слабо кипящий р-р 20 *г* I в 150 *мл* CH_3OH вносят 20 *г* KOH и 30 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 2 часа, разбавляют водой, подщелачивают, отделяют V, выход 10%, т. пл. 73° (из CH_3OH), фильтрат подкисляют и получают IV, выход 65%, т. пл. 154° (из CH_3OH). В р-р 20 *г* I в 150 *мл* CH_3OH постепенно добавляют небольшими порциями 30 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 20%-ный метанольный р-р 20 *г* KOH так, чтобы среда оставалась слабощелочной, после чего вносят сразу избыток $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 1 час, разбавляют водой и получают V, выход 20 *г*. Аналогично получают VIII, т. кип. 55—56°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4998, и IX, т. пл. 54° (из CH_3OH). Р-р 2 *г* I в 20 *мл* смеси конц. H_2SO_4 и 20%-ного олеума (1 : 1) вливают в 0,1 *л* CH_3OH, нагревают при 100°, отгоняют CH_3OH и выделяют V, выход 70%. 0,1 моля V, 0,15 моля VI, 0,5 *мл* метанольного р-ра CH_3OLi (2 *г* Li на 1 *л* CH_3OH) и немного Mg кипятят 5 час. и отделяют VII, т. пл. 130° (из CH_3OH).

Д. В.

57402. О получении гомотерефталевой кислоты. Кригер (Über die Darstellung der Homoterephthalsäure. Krieger Hans), Suomen kem., 1958, 31, № 2, B161 (англ.)

Гомотерефталевая к-та (I) удобно получается из *п*-толунитрила (II) через *п*-цианбензилбромид (III) и *п*-цианбензилцианид (IV). 220 *г* *п*-бромтолуола, 120 *г* CuCN и 250 *мл* C_2H_5N нагревают 3 часа при 220° и отгоняют II, выход 83%, т. кип. 87—89°/11 *мм*. 150 *г* II, 0,3 *л* CCl_4 и 240 *г* N-бромсукцинимида кипятят 4 часа, добавляя маленькими порциями 8 *г* перекиси бензоила, и выделяют III, выход 52%, т. пл. 115—116° (из CH_3OH). Смесь 60 *г* III в 320 *мл* CH_3OH и 15 *г* NaCN в 0,1 *л* воды нагревают 4 часа при 100°, отгоняют CH_3OH, остаток выливают на лед и отделяют IV, выход 95%, т. пл. 99—100° (из CH_3OH). 40 *г* IV, 220 *г* конц. H_2SO_4 и 170 *г* воды нагревают 30 мин. при 140° и получают I, выход колич., т. пл. 236—237° (из воды).

Д. Витковский

57403. Синтез однородных линейных олигоэфиров типа полигликольтерефталата. Цан, Кшикалла (Synthese von einheitlichen, linearen Oligoestern vom Poly-glykol-terephthalat-typ. Zahn Helmut, Krzikalla Reinhard), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 1, 31—53 (нем.; рез. англ.)

Из *п*-$C_6H_4(COOH)_2$ (I) или *п*-$C_6H_4(COOCH_3)_2$ (II) и $HOCH_2CH_2OH$ (III) получены линейные олигоэфиры (ОЭ) трех полимерных гомологич. рядов: $H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_nOCH_2CH_2OH$, где n = 1, 2, 3 и 4 (IVa—г), $CH_3OCOC_6H_4CO(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_nOCH_3$, где n = 1 или 2 (Va, б) и $H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_nOH$, где n = 1, 2 или 3 (VIa — в), а также CH_3-эфир (VIIa) и амид (VIIб) VIa. Правило, предложенное для вычисления т-ры плавления парафинов с прямой цепью (Meyer, van der Wyk, Helv. chim. acta, 1937, 20, 1313), может быть применено в случае ОЭ после изменения соответствующих констант. В 100 *г* I, 900 *мл* воды и 13,5 *г* KOH при кипении в течение 18 час. пропускают умеренный ток окиси этилена, из горячего фильтрата выделяется IVa, выход 20%, т. пл. 109° (из воды). К 49 *г* II и 186 *г* III при 140° прибавляют 2 *г* H_3BO_3, нагревают 8 час. при 180°; из плава получают IVa, выход 70%, т. пл. 107—110°; диацетильное производное, т. пл. 78—79° (из лигр.); дибензоильное производное, т. пл. 102—103° (из лигр., толуола); дифенилуретановое производное, т. пл. 192° (из C_4H_9OH). 10 *г* *п*-$C_6H_4(COOCH_2CH_2OH)_2$ (VIII) нагревают 3 часа при 200°, кипятят с $C_2H_4Cl_2$ (2 раза по 200 *мл*), из экстракта кристаллизуется IVб, т. пл. 170°. 20,3 *г* *п*-$C_6H_4(COCl)_2$ и 50,8 *г* IVa нагревают в метилпирролидоне 2 часа при 70—80° в вакууме, выливают в 2 *л* воды, выделяется IVв, т. пл. 195—205° (из $C_2H_2Cl_4$). Нагревают 130 *г* II, 508 *г* IVa и 15 *мл* 30%-ного CH_3ONa (IX) (3 часа, 180°; 2 часа, 200°; 15 мин., 220°) при отгонке 42,5 *мл* р-рителя, извлекают ацетоном, в остатке — IVв, т. пл. 200—205° (из $C_2H_2Cl_4$). 38,5 *г* IVa нагревают 3 часа при 220°, экстракцией плава кипящей водой получают 19,4 *г* IVв; из остатка извлекают (100 *мл* $C_2H_2Cl_4$ + $C_2H_4Cl_2$; 1 : 1) еще 5 *г* неочищ. IVв. 100 *г* IVa и 5 *мл* IX нагревают 4 часа при 230°, из плава при помощи $C_2H_4Cl_2$

и $C_2H_2Cl_4$ выделяют 22 *г* **IVг**, т. пл. 215—217° [из $HCON(CH_3)_2$ (**X**)]. 112 *г* **IVб** и 5 *мл* **IX** нагревают 3 часа при 230°, плав извлекают ацетоном и водой, получают 22 *г* **IVг**, т. пл. 217—220° (из $C_2H_4Cl_2$ и **X**). 21,7 *г* $4\text{-}CH_3OCOC_6H_4COOK$ (**XI**) и 9,4 *г* $C_2H_4Br_2$ в 100 *мл* безводн. ацетона нагревают 3 часа при 150°, из фильтрата выделяют 11 *г* неочищ. **Va**, т. пл. 167° (из сп.). К 300 *г* **II** при 160° в течение 1,5 час. прибавляют 48 *г* **III**, медленно повышают т-ру до 200°, после отгонки $^2/_3$ вычисленного кол-ва CH_3OH плав экстрагируют C_6H_6 и ацетоном, в остатке 85 *г* **Va**, т. пл. 168—170° (из сп.). 178 *г* $4\text{-}CH_3OCOC_6H_4COOH$, 250 *мл* C_6H_6 и 250 *мл* $SOCl_2$ нагревают до 70—75°, в течение 4 час. прибавляют еще 500 *мл* $SOCl_2$, кипятят 12 час., разбавляют 1 *л* петр. эфира, из фильтрата выделяют 150 *г* $4\text{-}CH_3OCOC_6H_4COCl$ (**XII**), т. пл. 50—51°. 2,5 *г* **VIII** и 5 *г* **XII** в 70 *мл* C_6H_5Cl кипятят 8,5 час., получают 2,3 *г* **Vб**, т. пл. 175—180° (из бзл.). К 254 *г* **VIII** в 600 *мл* **III** прибавляют 58 *г* KOH в 200 *мл* **III**, после исчезновения щел. р-ции разбавляют водой, подкисляют HCl, получают **VIa**, выход 50%, т. пл. 175° (из воды). 5 *г* **VIa** нагреванием (1,5 часа, 190°) превращают в **VIб**, т. пл. 220° (из сп.). 10 *г* **VIa** нагревают 45 мин. при 205°, плав растворяют в 100 *мл* диоксана, прибавлением воды выделяют **VIв**, т. пл. 254—256° (из диоксана). 100 *г* **XI** в 400 *мл* $ClCH_2CH_2OH$ кипятят 9 час., от фильтрата отгоняют р-ритель в вакууме, остаток промывают водой, получают **VIIa**, т. пл. 79—80° (из бзл.); бензоильное производное, т. пл. 65° (из петр. эф.). 194 *г* **II** вносят в охлажд. р-р 180 *г* NH_3 в 1,2 *л* CH_3OH, нагревают 2 часа (120°, 12 *ат*), осадок промывают C_6H_6, экстрагируют спиртом, выделяют 72 *г* $4\text{-}CH_3OCOC_6H_4\text{-}CONH_2$ (**XIII**), т. пл. 205—206° (из сп.), и 35 *г* $n\text{-}C_6H_4(CONH_2)_2$, т. пл. > 300°. 85 *г* **XIII** и 250 *мл* **III** кипятят 2 часа, выливают в воду, получают **VIIб**, выход 54%, т. пл. 134—136° (из диоксана); фенилуретановое производное, т. пл. 173—175° (из диэтилбензола). Для **IVa—в** и **Va** приведены данные опытов хроматографии на бумаге; для **IV**, **V** и **VI** рентгенографич. данные; обсуждаются ИК-спектры ОЭ. В. Скородумов

57404. **К методике синтеза α-эфиров *o*-альдегидобензойной кислоты. Шилов Ю. М., Каневская** С. И., Сб. науч. работ Моск. фармацевт. ин-та, 1957, 1, 149—152

Предложен простой метод синтеза α-бензилового эфира *o*-альдегидобензойной к-ты (**I**). Смесь 0,1 моля сухой K-соли *o*-альдегидобензойной к-ты и 0,7 моля сухого $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**) перемешивают 30—60 мин. при 150—160° до получения прозрачного р-ра, отделяют KCl и в молекуле отгоняют **II**; выход **I** 90%, т. кип. 179—181°/3 *мм*; семикарбазон, т. пл. 194° (из сп.).

Ю. Волькенштейн

57405. **Синтетические антивирусные вещества. I. 4-арилметил-4-арил-5-оксогексановые кислоты и некоторые их производные. Крейго, Петрушкевич** (Synthetic antiviral agents. I. 4-arylmethyl-4-aryl-5-oxohexanoic acids and certain of their derivatives. Cragoe Edward J., Jr, Pietruszkiewicz A. M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1338—1345 (англ.)

Для испытания антивирусной активности синтезированы $CH_3COC(Ar)(CH_2Ar')CH_2CH_2COOH$ (**I**) по схеме: $ArCH_2COCH_3$ (**II**) + $Ar'CH_2X$ (**III**) → $CH_3COCH(Ar)\text{-}CH_2Ar'$ (**IV**); **IV** + $CH_2 = CHCN$ (**V**) → $CH_3COC(Ar)(CH_2\text{-}Ar')CH_2CH_2CN$ (**VI**) → **I**. Конденсация **II** с **III** проведена в присутствии *трет*-C_4H_9OK (**VII**) в *трет*-C_4H_9OH (**VIII**) или в присутствии NaOH. Цианэтилирование **IV** проведено обычным способом в **VIII** при 25—45°; в случае **IV** ($Ar = C_6H_5$, $Ar' = 2,6\text{-}Cl_2C_6H_3$) и **IV** ($Ar = C_6H_5$, $Ar' = м\text{-}CNC_6H_4$) р-цию проводили в CH_3CN (**IX**). При гидролизе **VI** в некоторых случаях образуются побочные продукты, очевидно, по схеме: 4-арилметил-4-арил-3-оксициклогексанимин → 4-арилметил-4-арилциклогександион-1,3. **I**, где $Ar = C_6H_5$ и $Ar' = o\text{-}Cl$ (**Ia**), *o*-Br и $o\text{-}FC_6H_4$, расщеплены на антиподы с помощью бруцина; из них (—)-**Ia** обладает антивирусной активностью. **I** при действии изопропенилацетата (**X**) дает лактон типа $R^1RC{=}CC(R^2)(R^3)CH_2CH_2COO$ (**XI**), из которого получен ряд производных **I**. Р-цией Манниха из **Ia** получен хлоргидрат $(CH_3)_2NCH_2CH_2COC(C_6H_5)\cdot(o\text{-}ClC_6H_4CH_2)CH_2CH_2COOH$ (**XII**). К 2 молям NaOH прибавляли 100 *мл* смеси 1,5 моля **II** ($Ar = C_6H_5$) (**IIa**) и 1,75 моля **III** ($Ar' = o\text{-}ClC_6H_4$, $X = Cl$), нагревали до 70°, приливали по каплям остаток смеси **II** и **III**, поддерживали т-ру 90—100° 35 мин.; через 9 час. (90—100°) добавляли 200 *мл* воды, 200 *мл* C_6H_6 и 50 *мл* конц. HCl; фракционной разгонкой получено 79% **IV** ($Ar = C_6H_5$, $Ar' = o\text{-}ClC_6H_4$) (**IVa**, т. кип. 155—159°/2,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5678. Аналогично получены другие **IV** ($Ar = C_6H_5$); приведены Ar', выход в %, т. кип. в °C, т. пл. в °C, $n^{25}D$: C_6H_5, 62, 122—124/0,3, 25,5—28,5, —; $2\text{-}ClC_6H_4$, 79, 153—159/2,3, —, 1,5678; $4\text{-}ClC_6H_4$, 46, 160—165/0,2, 79—80 (из гексана, затем сп.), —; $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, 48, 155—162/0,2, 69—70 (из сп.), —; $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, 65, 178—182/0,1, —, 1,5779; $2\text{-}CH_3C_6H_4$, 63, 142—146/0,15, —, —; $3\text{-}CH_3C_6H_4$, 59, 132—136/0,2, —, 1,5555. К **VII** (из 31,6 *г* K в 700 *мл* **VIII**) добавили за несколько минут 0,86 моля **IIa** и за 40 мин. (35—40°) 0,81 моля **III** ($Ar' = o\text{-}BrC_6H_4$, $X = Br$) в 100 *мл* C_6H_6; перемешивали еще 10 мин. и кипятили 2 часа, отгоняли в вакууме, остаток обрабатывали 200 *мл* C_6H_6, 200 *мл* воды и экстрагировали эфиром; фракционной перегонкой в вакууме получено 84% **IV** ($Ar = C_6H_5$, $Ar' = o\text{-}BrC_6H_4$), т. кип. 166—170°/0,1 *мм*. Аналогично получены **IV** ($Ar = C_6H_5$) (приведены те же данные): $2\text{-}FC_6H_4$, 82, 145—149/0,25, 28—28,5, 1,5455; $3\text{-}ClC_6H_4$, 75, 157—160/0,2, —, 1,5679; $2,6\text{-}Cl_2C_6H_3$, 82, 160—165/0,1, 68—70 (из гексана), —; $2\text{-}BrC_6H_4$, 84 (с NaOH выход 79%), 166—170/0,1, —, 1,5839; $2\text{-}CH_3\text{-}OC_6H_4$, 77, 150—154/0,2, —, 1,5657; $3\text{-}CNC_6H_4$, 82, 180—186/0,2, 67—69 (из CH_3OH), —; а также **IV** ($Ar = 2\text{-}ClC_6H_4$): C_6H_5, 93, 150—155/0,3, —, 1,5682; $2\text{-}ClC_6H_4$, 78, 161—165/0,1, —, 1,5762. К 1,76 моля **IVa** в 1,2 *л* **VIII** и 20 *мл* 40%-ного $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH$ добавляли по каплям (30°) 2,12 моля **V**, через 2 часа (~ 20°) нагревали 1 час до 38—45°; нейтрализовали H_2SO_4 и фильтровали; получено 90% неочищ. **VI** ($Ar = C_6H_5$, $Ar' = o\text{-}ClC_6H_4$) (**VIa**), т. пл. 106—108° [из $(CH_3)_2CHOH$]. Аналогично получены другие **VI**. 1,32 моля **VIa** кипятили 1,25 часа с 450 *мл* конц. H_2SO_4, 2 *л* лед. CH_3COOH и 600 *мл* воды, нейтрализовали и вылили в 8 *л* воды; выход неочищ. *dl*-**Ia** 97%, т. пл. 132—134° (из водн. CH_3COOH или **IX**). Аналогично получены другие **I** [приведены Ar' в **VI** и **I**, где $Ar = C_6H_5$, выход в %, т. пл. в °C (где не указано из **VIII**) для **VI**, затем соответствующего **I**]: C_6H_5, 95, 127,5—129 (из сп.), 87 (**Iб**) (получен щел. гидролизом соответствующего **VI**), 143—144,5; $5,2\text{-}FC_6H_4$, 95, 123,5—125,5 (из $н\text{-}C_3H_7OH$), 96, 165—167 (из **IX**); $3\text{-}ClC_6H_4$, 81 (т. кип. 220—225°/0,4 *мм*), 53,5—55,5 (неочищ.), 97, 119—121 (из **IX**); $4\text{-}ClC_6H_4$, 80 (т. кип. 197—203°/0,2 *мм*), 86—88, 96, 131—132,5 (из **IX**); $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, 79 (т. кип. 215—220°/0,5 *мм*), 80—91, 94, 147—148,5 (из **IX**, затем толуола); $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, 87, 105—107, 94, 117,5—119 [из циклогексана (**XIII**), затем CCl_4]; $2,6\text{-}Cl_2C_6H_3$, 31 (т. кип. 205—212°/0,4 *мм*), 97,5—99,5, 91, 164,5—166 (из толуола + + CH_3COOH, затем этилацетата + **XIII**); $2\text{-}BrC_6H_4$, 85, 114—115, 96, 122—123,5 (из **IX**); $2\text{-}CH_3C_6H_4$, 89, 88—90, 77, 115—117 (из бзл.-гексана, затем водн. CH_3COOH); $3\text{-}CH_3OC_6H_4$, 87, 94,5—96, 81, 122,5—124 (из **XIII**, затем этилацетата + **XIII**); $2\text{-}CH_3OC_6H_4$, 83, 110—111, 74, 110—113 (из бзл.-гексана, толуола-гектана, затем водн. CH_3COOH); так же получены **VI** ($Ar = C_6H_5$). Приведе-

ны Ar′, выход в %, т. пл. в °C: 3-CNC_6H_4, 83 (т. кип. 227—235°/0,05 *мм*), 86—88 (из сп.); **VI** ($Ar = 2\text{-}ClC_6H_4$): C_6H_5, 30 (т. кип. 200—212°/0,2 *мм*), 124—126; 2-ClC_6H_4, 16 (т. кип. 195—200/0,1 *мм*), —; **I** ($Ar = C_6H_5$) : 3-$HOOCC_6H_4$, 95, 239—241 (из CH_3COOH, затем *н*-C_4H_9OH); **I** ($Ar = o\text{-}ClC_6H_4$): C_6H_5, 69, 185—187 (из **IX**). Метиловый эфир (МЭ) **Iб**, выход 99%, т. пл. 89—90°. *dl*-**Ia** с помощью бруцина расщеплен (24 часа 20°, 24 часа 5°) на антиподы; выход неочищ. бруциновой соли (БС) (—)-**Ia** 91%, т. пл. 100—120° (из CH_3OH); из маточного р-ра выделена БС (+)-**Ia**. Из БС (—)-**I** обработкой разб. HCl и последующей экстракцией C_6H_6 выделена (—)-**Ia**, выход неочищ. 70%, т. пл. 110—111° (из водн. CH_3COOH или гептана), $[\alpha]^{25}D$ —143,1° (*c* 2; сп.); аналогично получена (+)-**Ia**, выход 63%, т. пл. 109—110° (из **IX**, затем гептана), $[\alpha]^{25}D$ +142° (*c* 2; сп.); метиловый эфир (МЭ) (—)-**Ia**, выход нечищ. 87%, т. пл. 194—199°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5621, $[\alpha]^{25}D$ —117,6° (*c* 4; сп.); амид (—)-**Ia**, выход 64%, т. пл. 81—83°. Для (—)-**Ia** ($Ar = C_6H_5$) приведены Ar′, выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$ (*c* 2; сп.): 2-FC_6H_4, 58, 121—121,5 (из **XIII**), —137,6°; 2-BrC_6H_4, 57, 85,5—87,5 (из **XIII**), —118,5. Для (+)-**I** ($Ar = C_6H_5$): 2-ClC_6H_4, 63, 109—110 (из **IX**, затем гептана), +142,0°; 2-BrC_6H_4, 50, 77—84, +106,6°. От 0,378 моля **Ia** в 125 *г* **X** + 5 капель конц. H_2SO_4 медленно отгоняли на колонке легколетучие в-ва, остаток отгоняли в вакууме; получено 85% соответствующего **XI** (**XIa**), т. кип. 196—204°/0,1 *мм*; т. пл. 134,5—136° (из толуола, затем **XIII**). Аналогично из (—)-**Ia** получен соответствующий (—)-**XI** [(—)-**XIa**], выход, включая в-во из маточного р-ра, 81%, т. пл. 113—113,5° (из гептана), $[\alpha]^{25}D$ —382,2° (*c* 3; сп.). Кипячением 2 часа 0,115 моля **XIa** с 1 молем $(CH_3)_2NCH_2$-CH_2OH получен (осажден HBr-газом в **XIII**) бромгидрат 2-диметиламиноэтилового эфира (ДЭ) **Ia**, выход 87%, т. пл. 149—151° (из **VIII**); бромгидрат ДЭ (—)-**Ia** получен с выходом 90%, т. пл. 149,5—151,5° (из **VIII**), $[\alpha]^{26}D$ —37,7° (*c* 1; вода). Из МЭ (—)-**Ia** с NH_3 в 2 метоксиэтаноле (100°, 4 часа) получен амид (—)-**Ia**, выход неочищ. 64%, т. пл. 81—83° (из бзл.-гексана, затем бзл.). Из 0,2 моля **Ia**, 0,2 моля $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и 0,22 моля параформа (30 мин., 135—145°) получен **XII**, выход 57%, т. пл. 165—167 (из **VIII**). 0,1 моля **IV** ($Ar = C_6H_5$, $Ar' = м\text{-}CNC_6H_4$) в 150 *мл* лед. CH_3COOH, 70 *мл* воды и 50 *мл* конц. H_2SO_4 кипятили 2 часа, выливали в 1 *л* воды и экстрагировали этилацетатом; упаривали досуха, остаток обрабатывали KOH, экстрагировали эфиром и подкисляли водн. слой HCl; получено 70% неочищ. **IV** ($Ar = C_6H_5$, $Ar' = м\text{-}HOOCC_6H_4$), т. пл. 87—89° (из **XIII**). Получены **III** (приведены Ar′, выход в %, т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*) при *X* = Cl: *o*-$CH_3OC_6H_4$, 57, 110—114/14; *o*-FC_6H_4, 73, 172—175/760 ($n^{25}D$ 1,5148); *м*-ClC_6H_4, 37, 219—222 ($n^{20}D$ 1,5556); 2,6-$Cl_2C_6H_3$, 73, 117—119/14; при X = Br: *м*-CNC_6H_4, 35, 92,5—93,5; *o*-BrC_6H_4, 73, 129—130/16; при $X = CH_2COCH_3$: *o*-ClC_6H_4, —, 94—97/2; при X = OH: *o*-$CH_3OC_6H_4$, 59, —($n^{25}D$ 1,5428). Получен также *o*-$ClC_6H_4CH{=}C(NO_2)CH_3$, выход 62%, т. пл. 38—41°. Г. Крюкова

57406. Циклогександионы-1,3. Часть III. Щелочной гидролиз этилового эфира 2,4-диоксо-6-стирилциклогексанкарбоновой кислоты. Эймс, Дейви (Cyclohexane-1 : 3-diones. Part III. Alkaline hydrolysis of ethyl 2 : 4-dioxo-6-styrylcyclohexanecarboxylate. Ames G. R., Davey W.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 911—912 (англ.)

При нагревании с $Ba(OH)_2$ этилового эфира 2,4-диоксо-6-стирилциклогексанкарбоновой к-ты (**I**) получают 5-оксо-3-стирилгексановую к-ту (**II**). Озонолиз **II** приводит к C_6H_5CHO. Попытки получения 3-стирилгексановой к-ты восстановлением **II** по Вольфу — Кижнеру и Клемменсену, а также изомеризации **II** с HCl (к-та), не увенчались успехом. 50 *г* **I** и 120 *г* $Ba(OH)_2$ в 2,5 *л* воды кипятят 20 час., подкисляют, декантируют с масла, отделяют 16 *г* **II**, т. пл. 89—90° (из бзл.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 165° (разл.; из этилацетата); метиловый эфир **II** (**IIa**), т. кип. 160—162°/1,2 *мм*, $n^{28}D$ 1,5353. 2,9 *г* **IIa** прибавляют к р-ру 0,3 *г* Na в 50 *мл* CH_3OH и нагревают 3 часа. Р-р упаривают, разбавляют водой и промывают эфиром, подкислением водн. слоя получают 1 *г* 5-стирилциклогександион-1,3, т. пл. 183—184°. Р-р 3 *г* **II** и 6 *г* KBH_4 в 100 *мл* воды оставляют на ~ 12 час., подкисляют и извлекают эфиром 2,6 *г* лактона 5-окси-3-стирилгексановой к-ты (**III**), т. пл. 54—55°, т. кип. 188°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1, 5676. 3 *г* **II** в 150 *мл* спирта встряхивают под H_2 с 1 *г* 5%-ного Pt/C до поглощения 1 моля H_2, р-р выпаривают, остаток обрабатывают реактивом Бреди, получают 2,4-динитрофенилгидразон 5-оксо-3-фенетилгексановой к-ты, т. пл. 147—148°. 4 *г* **II** в 150 *мл* спирта, 20 *мл* 2 н. NaOH и ~ 5 *г* скелетного Ni встряхивают под H_2 до поглощения 720 *мл* H_2, фильтруют, выпаривают, подкисляют и эфиром извлекают лактон 5-окси-3-фенетилгексановой к-ты, т. кип. 164°/0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,5311. Приведены УФ- и ИК-спектры **II** и **III**, а также ИК-спектр *транс*-5-оксо-3-фенетилгексановой к-ты, полученной ранее. Часть II см. РЖХим, 1958, 25092. Г. Брегман

57407. Эстрогенные дифенилы. IV. 3′-алкил-4-метоксидифенилкарбоновые-4 кислоты. Сато, Оки (Estrogenic biphenyls. IV. 3′-alkyl-4-methoxybiphenyl-4′-carboxylic acidc. Sato Takeo, Oki Michinori), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 9, 958—961 (англ.)

В продолжение прежних работ по поискам эстрогенных соединений в ряду дифенила (см. сообщение III, РЖХим, 1958, 53838) синтезированы родственные дойзинолевой к-те соединения общей ф-лы 4-$CH_3OC_6H_4$-C_6H_3R-3′-COOH-4′ (**I**) (всюду **a** R = CH_3, **б** C_2H_5, **в** C_3H_7) следующим путем. 3-$RC_6H_4NHCOCH_3$ (**II**) действием CH_3COCl (**III**) и $AlCl_3$ (**IV**) превращают в 2-R-4-$CH_3CONHC_6H_3COCH_3$ (**V**), гидролизуемый до 2-R-4-$NH_2C_6H_3COCH_3$ (**VI**); диазометодом из **VI** получают 2-R-4-$JC_6H_3COCH_3$ (**VII**), который окисляют NaOBr (**VIII**) в 2-R-4-JC_6H_3COOH (**IX**); обычным методом **IX** переводят в 2-R-4-$JC_6H_3COOC_2H_5$ (**X**); из продукта р-ции Ульмана между **X** и 4-$JC_6H_4OCH_3$ (**XI**) гидролизом получают **I**. Строение **IX** доказывают окислением $KMnO_4$ до 3,4-$(HOOC)_2C_6H_3J$, дающую при возгонке 4-йодфталевый ангидрид (**XII**), который действием NH_4OH превращается в 4-йодфталимид (**XIII**). 3-$C_3H_7C_6H_4NH_2$ действием $(CH_3CO)_2O$ обычным путем превращают в **IIв**, выход 96%, т. кип. 165—169°/3 *мм*, т. пл. 51—52°. К 0,3 моля **IIa**, 0,55 моля **III** в 240 *мл* CS_2 за 1 час прибавляют 1,1 моля **IV**, кипятят 1 час, оставляют при ~ 20° на 1 час, декантируют CS_2, нижний слой выливают в HCl со льдом, получают **Va**, т. пл. 135—136° (из водн. сп.). Смесь неочищ. **Va** в 300 *мл* разб. HCl (1 : 1) кипятят 2 часа, подщелачивают NaOH, извлекают эфиром, из экстракта выделяют **VIa**, выход 64%, т. пл. 94—95° (из бзл.-петр. эф.). Из 0,79 моля **IIв**, 0,89 моля **III** и 2.26 моля **IV** в 700 *мл* CS_2 получают вязкое масло, извлекают C_6H_6, экстракт кипятят 2 часа с 500 *мл* разб. HCl (1 : 1), из водн. слоя после подщелачивания эфиром извлекают **VIв**, выход 38%, т. кип. 155°/2 *мм*, т. пл. 77,5—79° (из бзл.-петр. эф.). **Vв** получают обычным путем, т. пл. 95,5—96° (из водн. сп.). 0,2 моля **VIa**, 0,42 моля H_2SO_4 в 100 *мл* воды и 0,2 моля $NaNO_2$ в 30 *мл* воды медленно прибавляют к 0,3 моля KJ в 70 *мл* воды, размешивают при низкой т-ре 30 мин., затем 2 часа при 50—60°, извлекают эфиром, из экстракта после промывания NaOH, $Na_2S_2O_3$ и водой выделяют 52% **VIIa**, т. кип. 134—138°/4 *мм*, т. пл. 23—24° (из петр. эф.); динитрофенилгидразон (ДНФГ, т. пл. 167—168° (из сп.-этилаце-

тата). Аналогично получают **VIIв**, выход 51%, т. кип. 158—159°/8 *мм*; ДНФГ, т. пл. 160—161° (из сп. этилацетата). 0,096 моля **VIIa** в 130 *мл* диоксана за 1 час при 10° прибавляют к р-ру **VIII** (из 0,36 моля Br_2, 1,25 моля NaOH и 250 *мл* воды), выдерживают 1 час при 50—60°, избыток VIII разлагают Na_2SO_3, образовавшийся $CHBr_3$ отгоняют с паром, из остатка действием HCl выделяют 79% **IXa**, т. пл. 169—170,5° (из водн. сп.). Аналогично получают **IXв**, выход 80%, т. пл. 127—128°. 20 *г* **IXa** в 200 *мл* спирта насыщают HCl, кипятят 6 час., отгоняют р-ритель, разбавляют водой, экстрагируют **Xa** эфиром, выход 78%, т. кип. 141—144°/4 *мм*. Аналогично получают **Xв**, выход 77%, т. кип. 170—182°/16 *мм*. 0,035 моля **Xa** и 0,079 моля **XI** нагревают при 220—228°, прибавляя за 25 мин. 0,47 *г-атома* активированной Cu-бронзы, после нагревания (10 мин., 220—230° и 40 мин., 280°) извлекают ацетоном, от экстракта отгоняют р-ритель, остаток 6 час. кипятят со 100 *мл* 10%-ного NaOH и 200 *мл* спирта, концентрируют, остаток разбавляют водой, фильтрат подкисляют, выделившийся **Ia** извлекают C_6H_6, выход 12%, т. пл. 199,5—200° (из водн. сп.). Аналогично получают **Iб**, выход 15%, т. пл. 182—183°, и **Iв**, выход 16%, т. пл. 170,5—171°. 1 *г* **IXв**, 5 *г* $KMnO_4$ и 80 *мл* воды кипятят 11 час., пропускают O_2, 5 час. экстрагируют эфиром, из экстракта выделяют **XII**, т. пл. 114—116° (возогнан в вакууме). 0,5 *г* **XII** и 1 *мл* 28%-ного NH_4OH нагревают открытым пламенем до удаления избытка NH_3 и воды, остаток возгоняют в вакууме, получают 80% **XIII**, т. пл. 226—228°. Из **IXa** аналогичным образом получают **XIII**. Приводятся УФ-спектры Ia — в. Введение алкила в 3'-положение 4-метоксидифенилкарбоновой-4' к-ты усиливает эстрогенную активность. В. Скородумов

57408. **Хинонимиды. XLV. Строение продуктов присоединения ароматических аминов к *n*-бензохинондибензимиду.** Адамс, Уэрбел (Quinone imides XLV. Structures of aromatic amine adducts of *p*-benzoquinonedibenzimide. Adams Roger, Werbel Leslie W.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1287—1291 (англ.)

Независимым синтезом из 2-*n*-толуолсульфамидобифенила (I) получен 2-фенил-*n*-фенилендибензолсульфамид (II), являющийся продуктом присоединения C_6H_6 и *n*-бензохинондибензолсульфонимиду. При р-ции N-бензоил-3-хлор-4-нитроанилина (III) с пиперидином (IV), морфолином (V) и анилином (VI) образуются: 3-пиперидино-, 3-морфолино- и 3-анилино-N-бензоил-4-нитроанилины (VII), (VIII) и (IX), соответственно, восстановление и бензоилирование которых дает 2-пиперидино-, 2-морфолино-, 2-анилино-*n*-фенилендибензамиды (X), (XI) и (XII), соответственно. **X** и **XI** идентичны продуктам взаимодействия *n*-бензохинондибензимида (XIII) с **IV** и **V**. **XII** отличается от продукта присоединения (XIV), полученного взаимодействием XIII с VI; на основании чего **XIV** приписывается строение $C_6H_5CONHC_6H_4N(COC_6H_5)C_6H_4NH_2$-*n*. При взаимодействии XIII с $C_6H_5N(CH_3)_2$ (XV) и $C_6H_5NHCH_3$ (XVI) образуются: 2-(*n*-диметиламинофенил)-*n*-фенилендибензамид (XVII) и 2-(*n*-метиламинофенил)-*n*-фенилендибензамид (XVIII). При попытке получить 2-хлор-1,4-динитробензол (XIX) из 2-хлор-4-нитроанилина (XX) окислением его H_2O_2 в CF_3COOH выделен, повидимому, 2-хлор-4,2',5',2'',5''-пентанитротрифениламин (XXI). Смесь 2,5 *г* I, 25 *мл* воды и 25 *мл* дымящей HNO_3 нагревают (13 час., 100°), получают 5-нитро-2-*n*-толуолсульфамидобифенил (**XXII**), выход 53%, т. пл. 170—172° (из CH_3COOH). Смесь 1 *г* **XXII**, 2 *г* C_6H_5OH и 15 *мл* 48%-ной HBr кипятят 1,5 часа, добавляют 100 *мл* воды, подщелачивают 15%-ным NaOH, получают 2-амино-5-нитробифенил (**XXIII**), выход 56%, т. пл. 124—125,5° (из сп.). К р-ру 1 *г* **XXIII** в 20 *мл* абс. CH_3OH и 0,5 *г* Ni-катализатора прибавляют по каплям р-р 0,3 *г* 100%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 8 *мл* CH_3OH, кипятят 45 мин., фильтрат упаривают, прибавляют 25 *мл* пиридина и 3,3 *г* $C_6H_5SO_2Cl$, выливают в смесь льда и HCl, получают **II**, выход 86,4%, т. пл. 202—203° (из сп.). 5,3 *г* 3-хлор-4-нитроанилина бензоилируют в пиридине, получают **III**, выход 91,3%, т. пл. 163—164°. 1,9 *г* **III** и 25 *мл* **VI** нагревают в атмосфере N_2 (3 часа, 185°), выливают в воду, отгоняют с паром избыток **VI**, остаток обрабатывают 25 *мл* спирта, получают **IX**, выход 52,4%, т. пл. 216,5—218° (из сп.). 0,4 *г* **IX** восстанавливают NH_2NH_2 в присутствии Ni, бензоилируют и получают **XII**, выход 32,4%, т. пл. 248—249° (из сп.). Смесь 0,7 *г* **III** и 2 *мл* **V** кипятят 1,5 часа, выливают на лед, получают 0,83 *г* **VIII**, т. пл. 150—151,5° (из разб. сп.). Из **VIII**, аналогично **XII**, получают **XI**, выход 65,3%, т. пл. 213,5—214,5° (из разб. сп.). Аналогично **VIII** получают **VII**, выход 78,5%, т. пл. 117,5—118,5° (из C_6H_6 и циклогексана). Аналогично **XII** получают **X**, выход колич., т. пл. 180—181° (из разб. сп.). К р-ру 2 *г* **XIII** в 20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют р-р 0,69 *г* **XVI** в 20 *мл* $CHCl_3$, через 24 часа выливают в 300 *мл* петр. эфира (т. кип. 80—100°), получают **XVIII**, выход колич., т. пл. 209,5—211,5° (из разб. сп.). Тем же способом получают **XVII**, выход колич., т. пл. 230° (из сп.). Р-р 0,5 *г* **XVIII** в 15 *мл* 90%-ной HCOOH и 140 *мл* 35%-ного HCHO нагревают (8 час., 100°), выливают на лед, подщелачивают 15%-ным NaOH, получают 0,49 *г* **XVII**. К р-ру 0,1 *г* **XIV** в пиридине прибавляют 55 *мг* $CH_3C_6H_4SO_2Cl$, нагревают (3 часа, 100°), выливают смесь льда и HCl, получают 0,15 *г* N-бензоил-4-бензамидо-4-*n*-толуолсульфамидодифениламина, т. пл. 260,5—262,5° (из сп.). Бензоилированием получают N,N',N''-трибензоил-4,4'-диаминодифениламин (**XXIV**), выход 95%, т. пл. 310—312° (из сп.). *n*-$NH_2C_6H_4NHC_6H_4NO_2$-*n* восстанавливают NH_2NH_2 в присутствии Ni, бензоилируют и получают **XXIV**. К 65 *мл* CF_3COOH прибавляют горячий р-р 5 *г* **XX** в CF_3COOH, к кипящему р-ру прибавляют по каплям (30 мин.) 17,3 *мл* 3%-ной H_2O_2, кипятят 1 час и выливают на лед, получают 4 *г* продукта, обрабатывают его петр. эфиром, из р-ра выделяют **XIX**, т. пл. 57—59°, из нерастворившейся части, **XXI**, т. пл. 280—281°. Сообщение XLIV см. РЖХим, 1958, 14425. Л. Иванова

57409. **Термическая изомеризация алифатического нитросоединения в эфир азотистой кислоты.** Ролевич (Thermal isomerization of an aliphatic nitro compound to a nitrous acid ester. Rolewicz H. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 42, 1389 (англ.)

Подтверждено, что продуктом взаимодействия $[(C_6H_5)_2C(CN)]_2$ (I) с NO_2 в $CHCl_3$ при 15—20° является $(C_6H_5)_2C(CN)NO_2$ (II) (Wittig G., Pockels U., Ber., 1936, 69, 790), ИК-спектр которого указывает на наличие алифатич. NO_2-группы (1565 $см^{-1}$). При стоянии несколько недель в ампуле при ~ 20° или при нагревании несколько минут до 115° в вакууме I количественно изомеризуется в $(C_6H_5)_2C(CN)ONO$ (III), т. кип. 96°/0,2 *мм*; строение III подтверждено ИК-спектром: полоса для CONO-группы 1650 $см^{-1}$; под действием холодной воды или влаги воздуха III превращается в $(C_6H_5)_2C(CN)OH$ (IV). Предположено, что образование IV при гидролизе (горячей CH_3COOH) продукта взаимодействия I с NO_2 в условиях, описанных ранее (см. ссылку выше), проходит через промежуточный изомерный III. II легко кристаллизуется из спирта и CH_3OH (20—25°); III бурно реагирует со спиртами при ~20° с образованием IV и соответствующих RONO, с $C_6H_5N(CH_3)_2$ дает *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO$. Г. Крюкова

57410. **Синтезы нитрозохлоридов без применения хлористого нитрозила.** Перро, Воде, Бодри (Synthèses de nitrosochlorures sans l'intervention du

chlorure de nitrosyle. Perrot Roger, Wodey Pierre, Baudry Ginette), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 4, 617—619 (франц.)

При взаимодействии нитрозохлорида $(C_6H_5)_2C(Cl)$-$CH{=}NOH$ (I) (полученного обычным путем из NOCl и 1,1-дифенилэтилена) со спиртами образуются $(C_6H_5)_2C(OR)CH{=}NOH$ (II); этим путем получены II, где R = CH_3 (IIa), т. пл. 115°, $C_6H_5CH_2$, т. пл. 122°, или *изо*-C_4H_9, которые при действии эфирного р-ра HCl вновь превращаются в I. α,α-Дифенил-α-оксиацетальдоксим, т. пл. 122—124°, синтезированный р-цией изонитрозоацетофенона и C_6H_5MgBr, при действии эфирного р-ра HCl при 0° дает I, т. пл. 95—97° (разл.), и метилируется CH_3OH в присутствии HCl при 0° в IIa. α,α-Ди-*n*-толил-(т. пл. 120) и α-фенил-α-*n*-толил-(т. пл. 84°)-α-метоксиацетальдоксимы при обработке эфирным р-ром HCl при 0° также превращаются в соответствующие нитрозохлориды, т. пл. 90 и 83—85° (разл.); последний с пиперидином дает нитроламин, т. пл. 122°.
Л. Щукина

57411. Синтез соединений, родственных хлорамфениколу. II. 3-(о-дихлорацетамидометил-п-нитрофенил)-пропанол. Гао И-шэн, Вэнь Цзун-яо (Kao Iee-sheng, Owen Tsung-yao), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 6, 492—497 (кит.; рез. англ.)

Для исследования зависимости между биологич. свойствами и хим. строением получен 2-$Cl_2CHCONH$-CH_2-4-$NO_2C_6H_3(CH_2)_3OH$ (I) в 5 стадий: из 2-$NH_2C_6H_4$-$(CH_2)_3OH$ диазотированием и действием CuCN получают 2-$CNC_6H_4(CH_2)_3OH$ (II), т. кип. 140—142°/2 *мм*; нитробензоат, т. пл. 85—86°; II восстанавливают $LiAlH_4$ до 2-$NH_2CH_2C_6H_4(CH_2)_3OH$ (III); сульфат, т. пл. 114—115; динитробензоат, т. пл. 154—155°; III избирательным ацетилированием CH_3COCl в лед. CH_3COOH, насыщ. HCl, превращают в 2-$NH_2CH_2C_6H_4(CH_2)_3OCOCH_3 \cdot HCl$ (IV), т. пл. 122—123°; гидролизом разб. HCl продукта нитрования IV нитрующей смесью получают 2-NH_2CH_2-4-$NO_2C_6H_3(CH_2)_3OH \cdot HCl$ (V), т. пл. 207—208°; р-цией V и $CHCl_2COOCH_3$ синтезируют I, т. пл. 141—142°. Прямое нитрование III дает 2-NH_2CH_2-4-$NO_2C_6H_3$-$(CH_2)_3ONO_2$, выделенный в виде 2-$CHCl_2CONHCH_2$-4-$NO_2C_6H_3(CH_2)_3ONO_2$, т. пл. 121—122°. Для доказательства положения NO_2-группы в I, 2-NH_2-4-$NO_2C_6H_3$-$(CH_2)_3OH$ превращают через 2-CN-4-$NO_2C_6H_3(CH_2)_3OH$ в 2-CN-4-$NO_2C_6H_3(CH_2)_3OCOC_6H_5$ (VI), т. пл. 82—83°; восстановлением VI посредством $LiAlH_4$ получают V. Бактериостатич. действие (БД) I против *M. tuberculosis* var. *hominis* A. T. S. штамм № 607 равно 1/16 БД хлорамфеникола. I не активен против стафилококков. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 19359. В. Скородумов

57412. Синтез некоторых амино- и нитропроизводных бифенила, содержащих 2,2'-диметоксильные и 3,3'-диметильные группы. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Шаповал Л. Д., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3115—3122

Синтезированы 4-NH_2-2-$CH_3OC_6H_3C_6H_4OCH_3$-2 (I) и 4-NH_2-3-$CH_3C_6H_3C_6H_4CH_3$-3 (II) по схемам: 2-$CH_3OC_6H_4$ NHAc (III) [где здесь и далее Ac = $C_6H_5SO_2$ (a) или *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$] → ArNHAc (IV) (здесь и всюду Ar = = 4-NO_2-2-$CH_3OC_6H_3$) → $ArNH_2$ (V) → ArN_2SO_3H → ArJ (VI) → Ar — Ar (VII) → 4-NH_2-2-$CH_3OC_6H_3Ar$ (VIII) → → 4-N_2Cl-2-$CH_3OC_6H_3Ar$ → 2-$CH_3OC_6H_4Ar$ (IX) → I. (4-NH_2-3-$CH_3C_6H_3)_2$ (X) → (4-N_2Cl-3-$CH_3C_6H_3)_2$ (XI) → Ar'— Ar' (XII) (где Ar' = 4-NO_2-3-$CH_3C_6H_3$) → $Ar'C_6H_3CH_3$-3-NH_2-4 (XIII) → $Ar'C_6H_3CH_3$-3-N_2Cl-4 (XIV) → $Ar'C_6H_4CH_3$-3 (XV) → II. II также получен по схеме: XIV → 4-NH_2-3-$CH_3C_6H_3C_6H_3CH_3$-3-N_2Cl-4 → II. 2,6 *г* VIII в 35 *мл* теплой лед. CH_3COOH и 6 *мл* конц. HCl диазотируют (0°) 0,76 *г* $NaNO_2$ в 7,6 *мл* воды; диазораствор приливают к смеси 12 *г* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и 12 *мл* конц. HCl; через ~24 часа (15—18°) подщелачивают 20%-ным NaOH и экстрагируют эфиром; полученные 1,6 *г* неочищ. IX восстанавливают в CH_3OH 0,8 *мл* 98%-ного N_2H_4 в присутствии скелетного Ni, как описано ранее (РЖХим, 1957, 34338, 68699), получают 40% I · HCl, т. пл. 132—133° (из CH_3OH). К 190 *г* о-анизидина в 920 *мл* воды добавляют 380 *мл* $C_6H_5SO_2Cl$, нагревают за 20—30 мин. до 55°, добавляют 140 *г* Na_2CO_3, размешивают 3 часа (50—55°) и фильтруют; выход IIIa 98%, т. пл. 88—89°. 800 *г* IIIa нагревают до 90—95° с 3750 *мл* 10%-ной HNO_3; через 6,5—7 час. отфильтровывают IVa, выход 96%, т. пл. 180—181° (из пиридина). 1080 *г* IVa нагревают с 1,7 *л* 90%-ной H_2SO_4 при 50—60°; через 50 мин. выливают в воду и подщелачивают, выход V 78%, т. пл. 139°. 60 *г* V диазотируют в 0,6 *л* воды и 0,2 *л* конц. H_2SO_4, добавляют 120 *г* KJ и 60 *г* J_2 в 120 *мл* воды, нагревают 1 час (~100°); выход VI 100%, т пл. 127°. К 100 *г* расплава VI (230°) добавляют за 2 часа (230°) 100 *г* Cu-порошка; через 1,5 часа (230°) экстрагируют 2 *л* кипящего толуола; выход VII 50%, т. пл. 248—249°, сублимирован. 5 *г* VII в 0,5 *л* CH_3OH и 35 *мл* 1 *M* метанольно-водного р-ра Na_2S_2 кипятят 2 часа, упаривают, остаток разбавляют вдвое водой, фильтруют, осадок растворяют в 60 *мл* $C_6H_5NO_2$; получают VIII · HCl, из которой водн. NH_3 выделяют VIII, выход 71%, т. пл. 162—163°. II получен восстановлением XV N_2H_4 в присутствии Ni аналогично I, выход II 82%, т. пл. 57—58°. XV получен из XIII аналогично IX, выход 60%, т. пл. 70—71°. XIII получен с выходом 68%, т. пл. 143°, кипячением 30 мин. 11 *г* XII в 40 *мл* пиридина с 80 *мл* 1 *M* Na_2S_2 с последующим добавлением большого кол-ва горячей воды (очищают переосаждением из HCl-соли). II также получен диазотированием 64 *г* *о*-толидина в 3 *л* воды и 120 *мл* конц. HCl с последующей обработкой H_3PO_2, выход HCl · II 23%.
Г. Крюкова

57413. Удобный синтез п-бром- и п-аминофенола. Подалл, Фостер (Convenient syntheses of *p*-bromo- and *p*-aminophenol. Podall H. E., Foster W. E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 280—281 (англ.)

Предложен удобный метод получения *n*-BrC_6H_4OH (I) высокой степени чистоты и аммонолиза его в *n*-$NH_2C_6H_4OH$ (II) с высоким выходом. Обсуждены возможные механизмы аммонолиза галоидофенолов, катализируемого $CuSO_4$. К 1,2 моля C_6H_5OH в 240 *мл* хлористого этилена (III) при 0° за 160 мин. прибавляют по каплям 1 моль Br_2 в 105 *мл* III, через 30 мин. перегонкой выделяют I, выход 93%, т. кип. 120—122°/15 *мм*, т. пл. 63—65°. 0,2 моля I при 30—35° вносят в р-р 0,008 моля $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 10 *мл* воды и 1,8 моля 28—30%-ного NH_4OH, смесь нагревают в автоклаве 80—120 мин. при 140° (или 225 мин. при 120°) и охлаждают до 0°, выход II 63%, т. пл. 184—186° (из воды).
Ю. Волькенштейн

57414. Алкоксидиарилацетальдоксимы и алкоксидиарилэтиламины. Перро, Воде (Alcoxydiarylacétaldoximes et alcoxydiaryléthylamines. Perrot Roger, Wodey Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 2, 283—285 (франц.)

Показано, что в отличие от ArCHClCH(NO)R нитрозохлорид $(C_6H_5)_2CClCH_2NO$ (I) гидрируется над скелетным Ni в ROH не в $(C_6H_5)_2CHCH_2NH_2$ (II) (Bull. Soc. chim. France, 1951, 797; РЖХим, 1956, 19226), а в $(C_6H_5)_2C(OR)CH_2NH_2 \cdot HCl$ (III, основание IV). IV синтезирован также действием на I RONa в 5—30-кратном (по весу) кол-ве ROH с последующим добавлением большого кол-ва воды или отгонкой ROH в вакууме; полученные $(C_6H_5)_2C(OR)CH{=}NOH$ (V) гидрированием в присутствии Ni в CH_3OH превращены с выходами 70—80% в соответствующие IV. При восстановлении I $LiAlH_4$ в эфире сразу образуется II; бензоильное производное (БП), т. пл. 143—144°. Приведены R, т. пл. V в °C, т. кип. IV в °C/*мм* и т. пл. БП

IV в °С: CH_3, 115°, 138/2 (т. пл. 35°), 143; C_2H_5, 88, 133,5/1, 142; *н*-C_3H_7, 90, 130/0,5, 129; *изо*-C_3H_7, 127, 154/1,5, 86; *н*-C_4H_9, 74, 138/0,5, 98; *изо*-C_4H_9, 77, 167/1,5, 107. В большинстве случаев V перекристаллизованы из лигроина. Г. Крюкова

57415. **Окисление аминов. Часть III. Качественная реакция на дегидрирование триэтиламина. Реакции некоторых третичных аминов с перекисью бензоила.** Бакли, Данстан, Хенбест. **Часть IV. Реакции третичных аминов с N-бромсукцинимидом: образование альдегидов и вторичных аминов.** Данстан, Хенбест (Amine oxidation. Part III. A test reaction for the dehydrogenation of triethylamine. The reactions of some tertiary amines with benzoyl peroxide. Buckley D., Dunstan Sonia, Henbest H. B. Part IV. Reactions of tertiary amines with N-bromosuccinimide: the formation of aldehydes and secondary amines. Dunstan Sonia, Henbest H. B.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4901—4905; 4905—4908 (англ.)

III. При прибавлении $(C_6H_5CO)_2O_2$ (I) к р-ру триэтиламина (II) и 2,5-дихлор-3,6-диметоксибензохинона-1,4 (III, IV бензохинон-1,4) быстро появляется синяя окраска, вызванная образованием 2,5-дихлор-3-метокси-6-(2'-диэтиламиновинил)-IV (V). Так как сам по себе III дегидрирует II только при ярком освещении, очевидно, что необходимый для получения V $(C_2H_5)_2N$-$CH=CH_2$ (VI) образовался из II под действием I. В аналогичных условиях N-бромсукцинимид (VII) и 3,3',5,5'-тетрахлордифенохинон (VIII) также дают синюю окраску. Эта р-ция может служить пробой на образование VI из II. 2-хлорнафтохинон-1,4 (IX, X нафтохинон-1,4), медленно дегидрирующий II с последующим образованием 2-хлор-3-(2'-диэтиламиновинил)-X (XI) (см. часть II, РЖХим, 1958, 53844), в присутствии I дает XI быстрее и с лучшим выходом. Получение необходимого енамина действием I на соответствующий амин представляет особый интерес в тех случаях, когда обычно более удобный синтез диалкиламиновинилхинона с помощью вторичного амина и CH_3CHO (РЖХим, 1958, 53845) затруднен. Примером подобного рода является получение 2,3,6-трихлор-5-(1,4,5,6-тетрагидро-1-метилпиридил-3)-IV (XII) из хлоранила (XIII) и 1-метилпиперидина (XIV). К 5 *мл* свежеприготовленного бензольного р-ра 0,04 ммоля III и 0,08 ммоля II прибавляют несколько *мг* I, VII или VIII. В течение 30 мин. появляется синяя окраска, указывающая на наступившее дегидрирование. MnO_2, I_2, $[(CH_3)_3C]_2O_2$ и дифенохинон не оказывают дегидрирующего действия. 0,8 *г* II прибавляют к р-ру 0,41 *г* III и 0,484 *г* I в 25 *мл* C_6H_6, через 1,5 часа отфильтровывают хлоргидрат II и из фильтрата выделяют 0,11 *г* V, т. пл. 109—110° [из петр. эф. после предварительного хроматографирования на деактивированной (Д) Al_2O_3]. 1,22 *г* I в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют к р-ру 0,96 *г* IX и 1,5 *г* II в 100 *мл* C_6H_6, выдерживают 1 час при 20°, фильтруют через Д Al_2O_3 и получают XI, выход 48%, т. пл. 95—99° (из ацетона + вода). Аналогично из 0,73 *г* I, 0,92 *г* 2,3,5-трихлор-6-(2'-диэтиламиновинил)-IV (XV) и 1,2 *г* II в 90 *мл* C_6H_6 (3 часа, 20°) получают 0,537 *г* 2,5-дихлор-3,6-ди-(2'-диэтиламиновинил)-IV, т. пл. 129—130° (из толуола-петр. эф.). Р-р 3 *г* XIII, 3 *г* I и 5 *г* XIV в 700 *мл* C_6H_6 выдерживают 2,5 часа при 15°, выход XII 0,45 *г*, т. пл. 105—107° (разл.; из толуола-петр. эф.). 9,7 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCOC_6H_5$ прибавляют при 20° к 4,91 *г* XIII и 4,84 *г* I в 700 *мл* C_6H_6; через 40 час. из фильтрата выделяют 0,9 *г* 3,5,6-трихлор-2-[2-(N-2-бензоилоксиэтил-N-этиламино)-винил]-IV, т. пл. 135—136,5° (из толуола-петр. эф. после хроматографирования на Д Al_2O_3). Аналогичным образом, исходя из 8 *г* $NH(CH_2CH_2OH)_2$, 5 *г* XIII и 5 *г* I в C_6H_6 (20°, 18 час.) получено 0,59 *г* XV. Амины типа $(CH_3)_2$-NCH_2R (2 ммоля) не дегидрируются (20°) при действии I (1 ммоль) и после гидролиза продукта р-ции дают соответствующие альдегиды [указаны значение R, р-ритель, продолжительность р-ции в часах, полученный альдегид, выделенный в виде динитрофенилгидразона (ДНФГ), и его выход в %]: C_6H_5 (XVI), C_6H_6, 9, C_6H_5CHO, 56 и 53; C_6H_5, диоксан, 8, C_6H_5CHO, 47; *п*-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_6, 1,5, *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 56 и 60; *п*-$NO_2C_6H_4$, C_6H_6, 5; *п*-$NO_2C_6H_4CHO$, 47. Из $(C_3H_7)_3N$ в диоксане + вода (9 : 1) (20°, 1,5 часа) получен CH_3CH_2-CHO, выход ДНФГ 39%. Исследованы в области 1900—1600 *см*$^{-1}$ спектры поглощения бензольных р-ров, содержащих 0,02 ммоля I и 0,04 ммоля одного из аминов: II, $N(CH_2CH_2)_3N$ (XVII), $(CH_3)_3N$, $(C_3H_7)_3N$, XVI и $(C_6H_5CH_2)_3N$. В течение 1 часа р-ры II и $(C_3H_7)_3N$, т. е. соединений, которые могут дать енамины, меняют окраску от желтой через оранжевую до бурой; другие р-ры остаются бесцветными.

IV. Наблюдаемое при действии VII дегидрирование II с образованием в присутствии III соединения V побудило более детально изучить р-ции VII с третичными аминами $(RCH_2)_3N$ (XVIII). Последние дают с VII окрашенные промежуточные продукты (ПП), строение которых не установлено. Если R в исходном XVIII содержит $\equiv CH$, из ПП могут образоваться енамины. Гидролиз ПП приводит к RCHO, $(RCH_2)_2NH \cdot HBr$ и сукцинимиду. При прибавлении 2 ммолей $(C_3H_7)_3N$ в 9 *мл* диоксана + 1 *мл* воды к 2 ммолям VII в 10 *мл* той же смеси р-рителей немедленно появляется ярко-желтая окраска. Через 2 мин. р-р становится почти бесцветным и дает лишь слабую р-цию на «положительный» галоид. Из р-ра выделены CH_3CH_2CHO (в виде ДНФГ) и $(C_3H_7)_2NH$ (в виде *п*-толуолсульфонильного производного) с выходом соответственно 63 и 87%. Прибавление 2 ммолей $(C_6H_5CH_2)_3N$ к 2 *мл* VII в бензольном р-ре приводит к появлению интенсивно-оранжевой вскоре исчезающей окраски. Из реакционной смеси выделены C_6H_5CHO (в виде ДНФГ), выход 85—90%, и $(C_6H_5CH_2)_2NH$, выход 85%. Из $C_6H_5CH_2N$-$(CH_3)_2$ в аналогичных условиях образовалось ~ 65% C_6H_5CHO. При приливании р-ра 2 ммолей VII в 15 *мл* C_6H_6 к 1 ммолю XVII в 5 *мл* C_6H_6 при 20° выделился кристаллич. аддукт XVII с VII (1 : 2 моля) (А), выход 83%, т. пл. 109—111° (разл.), разлагающийся при кристаллизации и при хранении (0°). Приведены частоты в ИК-спектре А. Г. Браз

57416. **Внутримолекулярное ацилирование. Часть II. Циклизация β-(7-*трет*-бутил-1-нафтил)-пропионовой кислоты.** Уэнем, Уайтхерст (Intramolecular acylation. Part II. The cyclisation of β-(7-*tert*-butyl-1-naphthyl)propionic acid. Wenham A. J. M. Whitehurst J. S.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4037—4041 (англ.)

Вопреки ожидавшейся *пери*-циклизации (см. часть I, РЖХим, 1957, 30586) β-(7-*трет*-бутил-1-нафтил)-пропионовой к-ты (I) установлено, что под действием различных реагентов I превращается в смесь, по-видимому, 2'-*трет*-бутил-4,5-бензинданона-1 (II) и 2',*x*-ди-*трет*-бутил-4,5-бензинданона (III), тогда как (7-*трет*-бутил-1-нафтил)-уксусная к-та (IV) дает в этих условиях 8-*трет*-бутилаценафтенон-1 (V). Строение II подтверждено УФ-спектром, а также по окраске NH_2OH-производного (см. Johnson, Shelberg, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1745). Попытки обнаружить в продуктах р-ции 9-*трет*-бутилперинафтенон-1 (VI) были безрезультатны. Не удалось также синтезировать VI, исходя из тетрагидро-I (VII). Синтезом 1,2-дигидро-6-метилнафталина (VIII) восстановлением $LiAlH_4$ 7-метилтетралона-1 (IX) с последующей дегидратацией 7-метилтетралола-1 (IXa) при помощи $KHSO_4$ подтверждено, что IX в условиях р-ции Реформатского (см. часть I) превращается в смесь 1,2,3,4-тетрагидро-

6-метилнафталина и VIII, что является первым случаем превращения $=CO$ в $=CH_2$ в условиях р-ции Реформатского. IV, т. пл. 78—79,5° (из C_6H_{14}), получен из 7-*трет*-бутил-1-тетралона (т. кип. 108—110°/0,3—0,4 *мм*, т. пл. 95—98°) через метиловый эфир (МЭ) 7-*трет*-бутил-*x, y*-дигидро-1-нафтилуксусной к-ты (X, к-та XI) (т. кип. X 125—140°/0,3 *мм*, т. пл. XI 80,5—81,5°) нагреванием 35,4 *г* X с 4,4 *г* *S* (2 часа, 220—260°) с последующим гидролизом МЭ IV, т. кип. 127—128°/0,04 *мм*. I, т. пл. 146,5—149° (из бзл.), синтезирована по общей методике (см. часть I) через МЭ I, т. кип. 140—142°/0,07 *мм*. 1 *г* IV в 10 *мл* эфира, содержащего 1 каплю C_5H_5N, и 2 *мл* $SOCl_2$ кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель, остаток перемешивают с 0,63 *г* $AlCl_3$ в 20 *мл* $C_2H_2Cl_2$ (1 час), выход V 49%, т. пл. 85—87° и 90—91,5° (из C_6H_{14}). 5 *г* I превращают в хлорангидрид (XII) и обрабатывают 15 *г* $SnCl_4$ и выделяют 2,31 *г* II, т. пл. 186—187,5° (из циклогексана). Остаток по упаривании маточного р-ра хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и выделяют 0,28 *г* II. XII циклизуют $AlCl_3$ в $C_2H_2Cl_2$ или $C_6H_5NO_2$ и выделяют II. 12,23 *г* I добавляют к 120 *мл* HF, в течение суток испаряют HF, добавляют разб. р-р NaOH и экстрагируют C_6H_6-эфиром; остаток по испарении р-рителя обрабатывают конц. HCl, хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и выделяют 22,2% II и 0,36 *г* III, т. пл. 166—168°. 0,0105 моля II в 100 *мл* C_6H_6 добавляют к 0,021 моля $HCOOC_2H_5$ в 10 *мл* C_6H_6 и р-ру CH_3ONa (из 0,21 *г-атома* Na), через 6 час. смесь нагревают до 40°, оставляют на ~ 16 час. и выделяют 2-оксиметилен-II (XIII), выход 1,19 *г*, т. пл. 179—181° (из бзл.). 1 *г* XIII и 0,31 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 15 *мл* лед. CH_3COOH оставляют на 24 часа, осадок растирают с водой и получают N,N-ди-(2'-*трет*-бутил-1-оксо-4,5-бензиндан-1-илиденметил)-гидроксиламин, выход 0,25 *г*, т. пл. 255—257° (разл.; из $C_2H_2Cl_4$). XI (из 25,44 *г* X) гидрируют над PtO_2 в CH_3COOH и выделяют 17,56 *г* тетрагидро-IV (XIV), т. кип. 144—146°/0,03 *мм*. 17,5 *г* XIV превращают в хлорангидрид, который обрабатывают CH_2N_2 с последующей перегруппировкой диазокетона с помощью C_6H_5COOAg и $(C_2H_5)_3N$ в р-ре CH_3OH в VII, выход 12,21 *г*, т. кип. 148—152°/0,04 *мм*. При попытке циклизовать хлорангидрид I из продукта р-ции были выделены 3а,4,5,6-тетрагидроперинафтанон-1 [2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 243—244° (разл.; из ксилола)] и ряд неидентифицированных в-в. 10 *г* IX восстанавливают $LiAlH_4$ в IXa, т. пл. 52—53°. 1 *г* IXa нагревают 30 мин. с 1 *г* $KHSO_4$ при 160° и получают VIII, т. кип. 48°/0,05 *мм*, $n^{14}D$ 1,5752.

И. Леви

57417. Исследование гидроксамовых кислот. VI. О нитровании салицилгидроксамовой кислоты. Урбанский, Фаленцкий, Новак (Badania nad kwasami hydroksamowymi. VI. O nitrowaniu kwasu salicylohydroksamowego. Urbański Tadeusz, Falęcki Jerzy, Nowak Jadwiga), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 517—523 (польск.; рез. англ.)

Проводились опыты получения нитросалицилгидроксамовой к-ты. Нитрование салицилгидроксамовой к-ты (I) азотной к-той (*d* 1,50) при т-ре (—5)—(60°) ведет к получению 5-нитросалициловой к-ты (II). Действие HNO_3 в эфире при т-ре ниже —10° дает салициловую к-ту (III). В $(CH_3CO)_2O$ получается смесь к-т: II и 3,5-динитросалициловой (IV). Нитрование I смесью HNO_3 (*d* 1,40) и H_2SO_4 (*d* 1,84) при 100° дает IV. Нитрование I азотной к-той при т-ре < 67° дает пикриновую к-ту (V). Обсуждается механизм р-ции. 10 *г* I в 70 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) при ~ 20° + 50 *мл* HNO_3 (*d* 1,40) нагревают 0,5 часа на кипящей водяной бане. Через 12 час. прибавляют по каплям ~ 200 *мл* воды и фильтруют продукт; суспендируют в воде и прибавляют насыщ. р-р $Ba(OH)_2$. Ba-соль разлагают разб. HCl, получают IV, выход 20%, т. пл. 170—172°. 10 *г* I вводят небольшими порциями при охлаждении в 40 *мл* HNO_3 (*d* 1,50). Через 24 часа вводят по каплям 40 *мл* воды и фильтруют. В зависимости от т-ры р-ции (5—85°) получают II, V или их смесь. К суспензии 10 *г* I в 100 *мл* эфира при т-ре —17° прибавляют по каплям за 4 часа р-р 40 *мл* HNO_3 (*d* 1,50) в 100 *мл* эфира. Т-ру —15° поддерживают 2 часа. Прибавляют по каплям 100 *мл* воды при т-ре —10°. Эфирный слой отделяют, промывают водой и упаривают эфир в вакууме, получают III. 40 *мл* HNO_3 (*d* 1,50) охлаждают до 3° и при 3—7° вводят порциями 10 *г* III. Через 12 час. доливают 40 *мл* воды и фильтруют IV. Фильтрат нейтрализуют $NaHCO_3$ и упаривают досуха. Осадок экстрагируют спиртом, получают 0,25 *г* V. К 10 *мл* HNO_3 (*d* 1,50) при 5° прибавляют по каплям 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Затем при 20—30° вводят 5 *г* I при усиленном охлаждении. Через 10 мин. прибавляют 10 *мл* воды и отделяют фильтрованием 2,1 *г* продукта, из которого путем фракционированной кристаллизации получают 0,7 *г* II и 0,8 *г* III. При проведении р-ции при т-ре от —10 до +2° получают в-во с т. пл. 182—184°. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1956, 46999; 1957, 51216.

I. Wolf

57418. Синтез *α,ω-бис*-**(*п*-алкоксифениламино)-алканов и N,N'-*бис*-(*п*-замещенных фенил)-алкандикарбоксиамидов. Лю Чжэнь-гу, Дай Чан-ши, Чжан Ци-кай** (Liu Chen-ku, Tai Chang-Chang Chi-chiek), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 4, 333—339 (кит.; рез. англ.)

При изучении зависимости между строением и терапевтич. активностью против *Schistosomiasis japonica* на подопытных животных синтезированы $(4\text{-}ROC_6H_4NH)_2(CH_2)_n$ (I), $(4\text{-}RC_6H_4NHCO)_2(CH_2)_n$ (II) и $(4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4OCO)_2(CH_2)_n$ (III). Действием $4\text{-}ROC_6H_4NHAr$ (здесь и далее $Ar = SO_2C_6H_4CH_3\text{-}4$) на $Br(CH_2)_nBr$ (IV) в щелочно-спирт. р-ре получают (выход 80—90%) $(4\text{-}ROC_6H_4NAr)_2(CH_2)_n$ (V) (приводятся R, *n*, т. пл. в °C): CH_3, 5, 105—107; C_2H_5, 5, 104—106; CH_3, 7, 110—112; C_2H_5, 7, 113—115. V, $n = 5$, 25%-ной HCl гидролизуют в I, $n = 5$ [даются R, т. пл. в °C, т. пл. в °C дихлоргидратов (ДХГ)]: CH_3, 78—80, 164—165; C_2H_5, 66—68, 165—166. При действии $4\text{-}ROC_6H_4NH_2$ на IV, $n = 7$, в присутствии $NaHCO_3$ получают I, $n = 7$ (приводятся те же показатели): CH_3, 64—65, 146—148; C_2H_5, 82—83, 137—138. Аналогично получают $(4\text{-}CH_3COC_6H_4NH)_2(CH_2)_7$, т. пл. 128—130°; ДХГ, т. пл. 178—180°. Из $4\text{-}RC_6H_4NH_2$ и $ClCO(CH_2)_nCOCl$ (VI) синтезируют ДХГ II (приводятся R, *n*, т. пл. в °C): $(CH_2)_2N$, 2, 277—280; $(CH_3)_2N$, 3, 246—248; $(CH_3)_2N$, 4, 262—264; $(CH_3)_2N$, 5, 220—221,5; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O$, 2, 245—247; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O$, 3, 190—192; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O$, 5, 209—211. Р-цией между $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4N = PNHC_6H_4N(CH_3)_2$ и $HOOC(CH_2)_nCOOH$ (VII) в соответствии с ранее описанным методом (Grimmel H. W. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 539) получают II, $R = (CH_3)_2N$ (приводятся *n*, т. пл. в °C): 2, 282—283; 3, 233—234; 4, 253—254; 5, 218—219. В случае VII, $n = 2$, получается главным образом N-(*п*-диметиламинофенил)-сукцинимид, т. пл. 224—226°; хлоргидрат, т. пл. 224—226°. Действием $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4ONA$ на VI синтезируют III (приводятся *n*, т. кип. в °C/μ, т. пл. в °C, т. пл. в °C ДХГ): 3, 210—220/30, 77,5—79, 184—186; 5, 190—210/30, 105,5—106, 145. Гидролизом продукта р-ции между $4\text{-}CH_3CONHC_6H_4OH$ и $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ получают $4\text{-}(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4NH_2$, выход 95%, т. кип. 170°/5 *мм*.

В. Скородумов

57419. Исследования в области синтеза арилалкиламинов. IV. Синтез α-метил-2-алкоксифенетиламинов и их производных, замещенных в ядре. Хории, Инои (Horii Zenichi, Inoi Takeshi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1095—1110 (японск.; рез. англ.)

В поисках эффективных фармакологич. средств синтезирован ряд производных 2-$CH_3OC_6H_4CH_2CH(NH_2)CH_3$, замещ. в ядре. Действием $CH_2=CHCH_2Br$ на RC_6H_4OH получают $RC_6H_4OCH_2CH=CH_2$, которые перегруппировкой Кляйзена превращают в R-2-$HOC_6H_3CH_2CH=CH_2$; последние алкилируют в R-2-$R'OC_6H_3CH_2CH=CH_2$ (I); I с HBr дает R-2-$R'OC_6H_3CH_2CHBrCH_3$ (II); аминированием II получают R-2-$R'OC_6H_3CH_2CH(NR''R''')CH_3$ (III). Синтезированы также некоторые четвертичные соли общей ф-лы R-2-$R'OC_6H_3CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_3J$ (IV). Действием HCOOH и H_2O_2 на R-$(R'O)C_6H_3CH=$ $=CHCH_3$ с последующим гидролизом продукта р-ции синтезируют R-$(R'O)$-$C_6H_3CH_2COCH_3$ (V), подвергая V восстановительному алкилированию (ВА) и р-ции Лейкарта, получают 4-$CH_3OC_6H_4CH_2N(RR')CH_3$ (VI). Для I приводятся R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*: H, C_2H_5, 73, 79/5; H, C_3H_7, 63, 80/5; 3-CH_3, CH_3, 79, 82/4; 3-CH_3, C_2H_5, 81, 92/4; 3-CH_3, C_3H_7, 68, 105/6; 5-CH_3, CH_3, 93, 82/5; 5-CH_3, C_2H_5, 82, 94/9; 5-CH_3, C_3H_7, 90, 93/4; 3-CH_3O, CH_3, 80, 92/2; 5-CH_3O, CH_3, 69, 84/2; 5-Br, CH_3, 80, 111/4. Для II приводятся те же показатели: H, C_2H_5, 72, 100—101/2; H, C_3H_7, 71, 114/2; 3-CH_3, CH_3, 65, 113—114/2; 3-CH_3, C_2H_5, 77, 120—122/2 (разл.; с выделением HBr); 3-CH_3, C_3H_7, 70, 128—129/2 (разл.); 5-CH_3, CH_3, 68, 132—135/12; 5-CH_3, C_2H_5, 70, 109/2 (разл.; с выделением HBr); 5-CH_3, C_3H_7, 76, 125/2 (разл.); 3-CH_3O, CH_3, 68, 137—139/2 (разл.); 5-CH_3O, CH_3, 68, 135/2 (разл.); 5-Br, CH_3, 75, 138/2 (разл.). Для III даются R, R′, R″, R‴, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С хлоргидрата (ХГ) (из сп.-эф.) или пикрата (ПК) (из сп.): H, C_2H_5, H, CH_3, 28, 120/10, ПК 85; H, C_2H_5, CH_3, CH_3, 22, 106/3, ПК 159—161; H, C_3H_7, CH_3, CH_3, 20, 108/2, ПК 158—159; 3-CH_3, CH_3, H, H, (IIIа), 25, 99/2, ХГ 171; 3-CH_3, CH_3, H, CH_3, 32, 104/2, ХГ 131—132; 3-CH_3, CH_3, H, $CH(CH_3)_2$, 28, 110/2, ХГ 171; 3-CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, 25, 113—114/2, ПК 137—138; 3-CH_3, C_2H_5, CH_3, CH_3, 20, 102/2, ПК 139—140; 3-CH_3, C_3H_7, CH_3, CH_3, 20, 128/4, ПК 131—132; 5-CH_3, CH_3, H, H, (IIIб), 22, 104/3, ХГ 157; 5-CH_3, CH_3, H, CH_3, 25, 107/3, ХГ 136—137; 5-CH_3, CH_3, CH_3, CH_3 (IIIв), —, 113/4, ХГ 184; 5-CH_3, CH_3, $NR''R''' = NC_4H_8O$, 20, 168—170/4, ХГ 179—181; 5-CH_3, CH_3, $NR''R''' = NC_5H_{10}$, 22, 128—130/2, ХГ 188; 5-CH_3, C_2H_5, CH_3, CH_3, 20, 120—121, ХГ 128; 5-CH_3, C_3H_7, CH_3, CH_3, 18, 156—157/2, ХГ 128; 3-CH_3O, CH_3, CH_3, CH_3, 15, 115—117/4, ПК 135; 5-CH_3O, CH_3, CH_3, CH_3, 16, 120/5, ПК 136; 5-Br, CH_3, H, CH_3, 18, 130/10, ПК 157—158; 5-Br, CH_3, CH_3, CH_3, 22, 127—128/2, ПК 154—155; 3-CH_3, CH_3, H, $CH_2C_6H_5$, 55 (ВА IIIа), 160/2, ХГ 141; 5-CH_3, CH_3, H, $CH_2C_6H_5$, 52 (ВА IIIб), 175—176/5, ХГ 156; 5-CH_3, CH_3, H, тенил-2-метил, 40 (ВА IIIб), 173/3, ХГ 158—159; 5-CH_3, CH_3, H, фурил-2-метил, 38 (ВА IIIб), 157—158/5, ХГ 124—125; 5-CH_3, CH_3, H, $CH_2CH=CHC_6H_5$, 40 (ВА IIIб), 204—206/5, ХГ 129—130; 5-CH_3, H, CH_3, CH_3, 86 (деметилированием IIIв), 109—111/9, ХГ 165—167. Для IV приводятся R, R′, выход в %, т. пл. в °С: H, C_2H_5, 88, 179—180; H, C_3H_7, 85, 168—169; 5-CH_3, CH_3, 90, 218—219; 5-Br, CH_3, 76, 135—137. Для V даются R, R′O, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С: H, 4-CH_3O, 63, 115/4, 184; H, 2-C_2H_5O, 32, 120/2, 138; 5-CH_3, 2-CH_3O, 27, 125/2, 149—150. Для VI приводятся R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С: H, H, 48, 98—99/5, 210; H, CH_3, 82, 102—103/4, 177; CH_3, CH_3, 86, 118—119/5, 160. Приведены λ(макс.) для некоторых I и бóльшей части II. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 25114. В. Скородумов

57420. Реакция ароматических аминов с N-цианэтилированными α- и β-аминокислотами. Буцкус П. Ф., Денис Г. И., Науч. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 130—132

При действии $C_6H_5NH_2$ (I) (а также *п*-нитроанилина, *п*-толуидина и β-нафтиламина) на N-цианэтилированные α- и β-аминокислоты (в воде) происходит р-ция перецианэтилирования с образованием C_6H_5NH-CH_2CH_2CN (II) и соответствующей аминокислоты (АК). Не наблюдается децианэтилирования при действии I на N,N′-дицианэтил-2,5-дикетопиперазин. Дицианэтилированные АК под действием I при 130—140° без р-рителя отщепляют только одну $CNCH_2CH_2$-группу, при более высоких т-рах (~ 180°) отщепляется и вторая группа. 0,01 моля моно- или дицианэтилированной АК и 0,1 моля I в 150 *мл* воды кипятят 20 час., упаривают досуха в вакууме, прибавляют 7—8 *мл* воды и 15—20 *мл* эфира, водн. слой извлекают эфиром, из водн. слоя прибавлением 30—35 *мл* спирта выделяют АК, из эфирного р-ра выделяют II. Приводятся цианэтилированные АК, АК, получаемая в результате р-ции, выход в %, выход II в %: $CNCH_2CH_2NHCH_2$-COOH, NH_2CH_2COOH, 74,6, 36,3; $(CNCH_2CH_2)_2NCH_2COOH$, NH_2CH_2COOH, 40, 47,3; N-цианэтил-α-аланин, α-аланин, 78,7, 48; $CH_3CH_2CH(COOH)NHCH_2CH_2CN$, CH_3CH_2CH-$(NH_2)COOH$, 50,5, 61; $CH_3CH_2CH(COOH)N(CH_2CH_2CN)_2$, $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$, 40,4, 76,3; $CNCH_2CH_2NHCH_2CH_2$-COOH, β-аланин, 60, 37,5; $(CNCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2COOH$, β-аланин, 66,6, 16,6; $CNCH_2CH_2NHCH(C_6H_5)CH_2COOH$, $NH_2CH(C_6H_5)CH_2COOH$, 66,6, 25; $CNCH_2CH_2NHCH_2CONH$-CH_2COOH, глицилглицин, 60, 25,6; $(CNCH_2CH_2)_2NCH_2$-$CONHCH_2COOH$, глицилглицин, 36,3, 26,6.

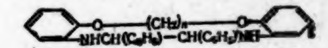
В. Скородумов

57421. Синтез N,N′-дизамещенных α,ω-*бис*-(*п*-метиламинофенилокси)-пентана и -гептана. Ян Цин-шэн, Цюй Дэ-хао, Чжан Ци-кай (Yang Ching-sen, Chü Te-hao, Chang Chi-chiek), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 4, 341—350 (кит.; рез. англ.)

При поисках средств, обладающих шистозомицидной активностью и не обладающих вредным действием на глаза, синтезированы $[4\text{-}RN(CH_3)C_6H_4O]_2(CH_2)_n$ при $n = 5$ (I) и 7 (II), где $R = CH_2SO_2Na$ (а), CH_2SO_3Na (б), CH_2COONa (в), CH_2CONH_2 (г), CH_2CN (д), $CONH_2$ (е), $COCH_3$ (ж), $COOC_2H_5$ (з), CH_2CH_2OH (и). Р-цией $HOCH_2SO_2Na$ или $HOCH_2SO_3Na$ с I, R = H (Iк), или II, R = H (IIк), в CH_3OH получают Iа, IIа и Iб, IIб соответственно. Действием KCN на Iб или IIб синтезируют Iд и IIд, которые щел. гидролизом превращаются в Iв и IIв. Эти же Iв и IIв получаются при гидролизе Iг и IIг. Действием $ClCOOC_2H_5$ на IIк образуется IIз. Р-цией $HOC_6H_4N(CH_3)COCH_3$, $HOC_6H_4N(CH_3)CONH_2$ или $HOC_6H_4N(CH_3)CH_2CH_2OH$ с $Br(CH_2)_nBr$, где $n = 5$ или 7, получают Iж, IIж, Iе, IIе и IIи соответственно. Iе и IIе можно получить также р-цией Iк или IIк с KNCO. Приводятся в-ва, выход в %, т. пл. в °С: Iа, 58,4, 275; IIа, 50,7, 275; Iб, 75,6, 270; IIб, 94, 270; Iв, 72,9, 285; IIв, 78,2, 285; Iг, 77,7, 181,5—183,5; IIг, 82,1, 176—178; Iд, 92,9, 101—102,5; IIд, 81,5, 82,5—84,5; Iе, 78,2 и 78,3, 143—145; IIе, 87,7 и 81,2, 147—148,5; Iж, 90, 117—119; IIж, 94, 123—124,5; IIз, 85,2, 54—56; IIи, 80, 67—69. В. Скородумов

57422. Новый метод получения макроциклических соединений. Жонен, Холль (Sur un nouveau mode d'obtention de composés macrocycliques. Jaunin R., Holl R.), Chimia, 1957, 11, № 10, 312 (франц.)

При действии суспензии Na в эфире (в атмосфере N_2) на дианилы $(o\text{-}C_6H_5CH=NC_6H_4O)_2(CH_2)_n$ получены (I), $(o\text{-}H_2NC_6H_4O)_2(CH_2)_n$ и $(o\text{-}C_6H_5CH_2NHC_6H_4O)_2(CH_2)_n$.



Разделение полученных продуктов осуществлено экстракцией из эфирного р-ра разб. HCl; I остается в эфирном р-ре. Выход I для $n = 2, 3, 4, 5$ и 6 от 6 до 16%; во всех случаях получено лишь по одному из теоретич. возможных диастереоизомеров. Г. Крюкова

57423. О N,N-производных фенилгидразина. Бюхи, Перацци (Sui N_1, N_2-derivati della fenilidrazina.

Büchi J., Perazzi G.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 39—45 (итал.)

При поисках новых лекарственных препаратов синтезированы $C_6H_5N(R)N(CH_3)COCH_3$ (I), где R = $COCH_2N(CH_3)_2$ (Ia), $COCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (Iб), 2-HOC_6H_4CO (Iв), 2-HO-4-$NO_2C_6H_3CO$ (Iг), 2-HO-4-$NH_2C_6H_3CO$ (Iд), $CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (Iе), $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (Iж), $CH_2CH_2N(C_3H_7)_2$ (Iз), $CH_2CH_2N(C_4H_9)_2$ (Iи), $CH_2CH_2NC_5H_{10}$ (Iк), $CH_2CH_2NC_5H_9CH_3$-2 (Iл) и $CH_2CH_2NC_4H_8O$ (Iм). Найдено, что $R_2NCH_2CH_2Cl$ значительно более устойчивы в диоксане, чем в C_6H_6. К 5 г $C_6H_5NHN(CH_3)COCH_3$ (II) в 30 мл C_6H_6 прибавляют 4 г $ClCH_2COCl$, кипятят 8 час., отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в C_6H_6, при охлаждении прибавляют малыми порциями $(CH_3)_2NH$, фильтрат испаряют в вакууме, остаток растворяют в эфире, обычной обработкой получают 66,5% вязкого Ia; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 105—106°. Аналогично получают ХГ Iб, т. пл. 185—187°. К 11 г II в C_6H_6 прибавляют Na_2CO_3 и р-р 17 г 2-HOC_6H_4COCl в C_6H_6, кипятят ~28 час., удаляют р-ритель, остаток растворяют в эфире, промывают 2 н. Na_2CO_3 и разб. HCl, извлекают 2 н. NaOH, водн. р-р подкисляют 2 н. HCl, экстрагируют эфиром, из эфирного р-ра выделяют 82% Iв, т. пл. 180—182° (из бзл.-CH_3OH). К 5 г II в 30 мл C_6H_6 по каплям прибавляют р-р 2-HO-4-$NO_2C_6H_3COCl$ в C_6H_6, после прохождения экзотермич. р-ции кипятят 28 час., очищают углем, удаляют р-ритель в вакууме, вязкий остаток растворяют в $CHCl_3$, промывают насыщ. $NaHCO_3$, органич. слой извлекают 2 н. NaOH, экстракт подкисляют 2 н. HCl и извлекают эфиром 4,5 г Iг, т. пл. 83—84° (из ацетона-эф.-петр. эф.). 3 г Iг в спирте гидрируют над скелетным Ni 16 час., получают 60,2% неочищ. Iд (очистка хроматографией р-ра в ацетоне на Al_2O_3), т. пл. 182—183° (из ацетона-эф.-петр. эф.). К 5 г II в 25 мл абс. диоксана прибавляют 7 г $(C_3H_7)_2N(CH_2)_2Cl$ (выделенный из ХГ действием NaOH, т. кип. 29°/0,05 мм) и эквивалентное кол-во NaH нагревают при ~100° ~3 часа, фильтрат выпаривают в вакууме, остаток растворяют в C_6H_6, извлекают 2 н. HCl, водн. экстракт нейтрализуют безводн. $NaHCO_3$, подщелачивают NH_4OH, эфиром извлекают Iз; ХГ, т. пл. 195—196°. Аналогично получают I (приводятся в-во, т. пл. ХГ в °С): Iе, 211—214; Iж, 182—184; Iи, 147—148; Iк, 231—233; Iл, 208—210; Iм, 197—200. Ia, б, з и и обладают сильным аналгетич. и спазмолитич. действием. Iв—д обладают туберкулостатич. эффектом. Все т-ры плавления исправлены.

В. Скородумов

57424. Синтез гуанидиновых производных дифенилового эфира. I. Ито (Synthese von Guanidinverbindungen des Diphenyläthers. I. Ito Genzo), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 5, 397—400 (нем.)

С целью получения в-в с туберкулостатич. активностью (ТА) синтезированы п-$RC_6H_4OC_6H_4R'$-п (I), о-(IIa), м-(IIб) и п-$C_6H_5OC_6H_4R'$ (IIв), о-(IIIa) и п-$C_6H_5OC_6H_4CH_2R'$ (IIIб) и п-$HOC_6H_4OC_6H_4CH_2R'$-п (IV), где $R' = NHC(NH_2){=}NH$. Полученные гуанидиновые производные (ГП) обладают умеренной ТА. 2,7 г $AlCl_3$ в 20 мл $C_6H_5NO_2$ и 0,01 моля п-$CH_3OC_6H_4OC_6H_4NO_2$-п нагревают 2 часа при 50—55°, разлагают разб. HCl и выделяют п-$HOC_6H_4OC_6H_4NO_2$-п (V) с выходом 43%, т. пл. 172° (из бзл.). Смесь 0,01 моля V, 20 мл абс. спирта, 3 г $NH_2NH_2\cdot H_2O$ и небольшого кол-ва скелетного Ni слабо нагревают до прекращения вспенивания и кипятят 10 мин.; получают п-$HOC_6H_4OC_6H_4NH_2$-п, выход 90%, т. пл. 152° (из бзл.); хлоргидрат, т. разл. 230—232°. К кипящей смеси 0,5 моля п-$CH_3C_6H_4OC_6H_5$ и 200 г дибромэтана прибавляют 1 час на солнечном свету 0,5 г брома в 50 мл дибромэтана, перемешивают 1 час и выделяют п-$BrCH_2C_6H_4OC_6H_5$ (VI) с выходом 73%, т. кип. 157—160°/6 мм. Аналогично получают о-$BrCH_2C_6H_4OC_6H_5$, т. кип. 135—140°/8 мм. В смесь 0,25 моля VI, 35 г уротропина, 42 г NaJ и 350 мл спирта пропускают HCl (газ) и выпариванием спирт. р-ра выделяют п-$C_6H_5OC_6H_4CH_2NH_2\cdot HCl$ (VII), выход 42%. VII при подщелачивании превращается в амин, который не перегоняется при 5 мм; нитрат (НТ), т. разл. 170° (из воды); бензоат, т. пл. 127° (из CH_3OH). Таким же образом получают о-$C_6H_5OC_6H_4CH_2NH_2$; НТ, т. разл. 153° (из воды). Аналогично из $NO_2C_6H_4OC_6H_4CH_2Cl$ синтезируют п-$NO_2C_6H_4OC_6H_4CH_2NH_2$-п$\cdot HCl$ с выходом 36%; п-$NO_2C_6H_4OC_6H_4CH_2NHCOCH_3$-п (VIII), т. пл. 120° (из сп.). VIII в условиях восстановления V дает п-$NH_2C_6H_4OC_6H_4CH_2NHCOCH_3$-п (IX), выход 82%, т. пл. 146° (из воды). 0,05 моля IX диазотируют, прибавляют 2 г мочевины, кипятят 3 часа, фильтруют, выпаривают в вакууме до ~100 мл выпавший осадок кипятят 2 часа с 80 мл 20%-ной HCl, отгоняют HCl, растворяют в воде и добавлением NH_4OH осаждают п-$HOC_6H_4OC_6H_4CH_2NH_2$-п (X), выход 30%, т. пл. 182° (из сп.); пикролонат, т. разл. 230—232° (из CH_3OH). 0,025 моля п-$C_6H_5OC_6H_4NH_2\cdot HCl$, 1,6 г цианамида и 35 мл абс. спирта кипятят 3 часа, отгоняют спирт, растворяют в воде и добавлением NaOH осаждают IIв, выход 65%. Аналогично получают IIa, б и I. 0,01 моля п-$C_6H_5OC_6H_4CH_2NH_2$, 2,6 г $CH_3SC(NH_2){=}NH\cdot HJ$ (XI) и 30 мл абс. спирта кипятят 3 часа, отгоняют спирт, остаток растворяют в воде и прибавлением NH_4NO_3 осаждают нитрат IIIб. Также получают нитрат IIIa. 18 г X, 2,2 г XI и 20 мл абс. спирта кипятят 2 часа, отгоняют спирт и выделяют IV с выходом 78%. Перечисляются синтезированные ГП, т. пл. в °С, соли и их т. пл. в °С, максим. разбавление ГП, при котором тормозится развитие туберкулезных бацилл (в л на 1 моль): IIв, 137, НТ, 173, пикрат, 205, 62,5; IIa, —, НТ, 139, 2,9; IIб, —, НТ, 173, 5,8; I (R = CH_3), —, НТ, 162, 4,82; I (R = Cl), —, НТ, 186, 2,5; I (R = Br), —, НТ, 189, 12,5; I (R = OH), 223, хлоргидрат, 242, флавианат, 200, 2; I (R = R'), —, НТ, 223, 5,68; IIIб, —, НТ, 157, 3,04; IIIa, —, НТ, 132, —; IV, —, йодгидрат, 227, пикролонат, 265—270, 3,85.

П. Аронович

57425. Синтез гуанидиновых производных дифенилового эфира. II. Новый синтез альдегидодифенилового эфира по Соммеле и опыты с метилгуанидиновыми производными (1). Ито (Synthese von Guanidinverbindungen des Diphenyläthers. II. Eine neue Synthese der Diphenylätheraldehyde nach Commelet und Versuche mit Methylguanidinderivaten (1). Ito Genzo), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 5, 401—405 (нем.)

Синтезированы п-$RC_6H_4OC_6H_4NHC({=}NH)NHCH_3$-п (I), п-$C_6H_5OC_6H_4NHC({=}NH)N(CH_3)_2$ (II), о-$C_6H_5OC_6H_4CH_2CH_2NHC({=}NH)NH_2$ (III) и п-$RC_6H_4OC_6H_4CH_2CH_2NHC({=}NH)NH_2$-п (IV), обладающие умеренной туберкулостатич. активностью, 38,5 г уротропина (V), 0,25 моля п-$C_6H_5OC_6H_4CH_2Br$ и 200 мл $CHCl_3$ кипятят 4 часа; выход продукта конденсации 85 г. Полученное в-во (101 г), 35 г V и 400 мл 50%-ной CH_3COOH кипятят 2 часа, прибавляют 100 мл конц. HCl, кипятят 10 мин. и эфиром извлекают 68% п-$C_6H_5OC_6H_4CHO$ (VI), т. кип. 157—160°/6 мм; фенилгидразон, т. пл. 144°; семикарбазон (СК), т. пл. 214—215°. Аналогично синтезируют о-$C_6H_5OC_6H_4CHO$, т. кип. 156—159°/8 мм; СК, т. пл. 207—208°. Бромированием п-$CH_3OC_6H_4OC_6H_4CH_3$-п в условиях бромирования п-$C_6H_5OC_6H_4CH_3$ (см. пред. реф.), получают п-$CH_3OC_6H_4OC_6H_4CH_2Br$-п (VII), который не удается перегнать. 150 г VII, 140 г V и 0,5 л 50%-ной CH_3COOH кипятят 2 часа, прибавляют 200 мл конц. HCl, кипятят 10 мин. и извлекают эфиром п-$CH_3OC_6H_4OC_6H_4CHO$-п (VIII), выход 45%, т. пл. 57—59° (из бзн.); СК, т. пл. 212°. Из 0,15 моля VI и 12 мл CH_3NO_2 получают п-$C_6H_5OC_6H_4CH{=}CHNO_2$ (IX), выход 58%, т. пл. 100° (из сп.). Аналогично синтезируют о-$C_6H_5OC_6H_4CH{=}CHNO_2$, т. пл. 107°. VIII превращают (см. Stöhr R., Z. physiol. chem., 1931, 201, 142) в

п-$CH_3OC_6H_4OC_6H_4CH{=}CHNO_2$-п с выходом 25%, т. пл. 77° (из сп.). Действием $LiAlH_4$ в эфире IX восстанавливают в п-$C_6H_5OC_6H_4CH_2CH_2NH_2$, который выделяют в виде оксалата и превращают в хлоргидрат (ХГ), выход 61%, т. пл. 206—207° (из сп.). Также получают (о-$C_6H_5OC_6H_4CH_2CH_2NH_2)_2 \cdot (COOH)_2$, т. пл. 186° (из сп.), и п-$CH_3OC_6H_4OC_6H_4(CH_2)_2NH_2$-п · HCl (X), выход 39%, т. пл. 223°. При нагревании (3 часа) с Hg и Р X дает п-$HOC_6H_4OC_6H_4CH_2CH_2NH_2$-п с выходом 40%, т. пл. 130—132° (из бзл.). Из перечисленных аминов в условиях синтеза п-$C_6H_5OC_6H_4CH_2NHC({=}NH)NH_2$ (см. пред. реф.), получают: IVa (R = H), нитрат (НТ), т. пл. 136° (из ацетона); IVб (R = CH_3O), НТ, т. пл. 131° (из ацетона); IVв (R = OH), йодгидрат, т. пл. 171° (из воды), пикролонат, т. разл. 225°, ХГ, т. пл. 191° (из воды); III, НТ, т. пл. 124°. К 0,11 моля NH_4SCN и 50 *мл* абс. ацетона медленно прибавляют 0,1 моля C_6H_5COCl, кипятят 5 мин., постепенно приливают р-р 0,1 моля п-$C_6H_5OC_6H_4NH_2$ в 50 *мл* абс. ацетона, выливают в 1 *л* воды и отфильтровывают п-$C_6H_5OC_6H_4NHCSNHCOC_6H_5$, т. пл. 128°. Последний кипятят 5 мин. с 200 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и выделяют п-$C_6H_5OC_6H_4NHCSNH_2$ (XI), выход 75%, т. пл. 181° (из сп.). 0,05 моля XI в 100 *мл* воды нагревают до 100°, приливают горячий р-р 0,5 моля KOH в 100 *мл* воды и горячий насыщ. р-р 0,055 моля $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, кипятят 6 мин., охлаждают до 0°, фильтруют и подкислением фильтрата CH_3COOH выделяют п-$C_6H_5OC_6H_4NHCN$ (XII), выход 60%, т. пл. 102° (из бзн.). 2,1 *г* XII, 0,68 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и 25 *мл* C_4H_9OH кипятят 25 час., отгоняют C_4H_9OH в вакууме, остаток растворяют в горячей воде, обрабатывают эфиром и из водн. р-ра при добавлении NaOH осаждают Ia (R = H), выход 1 *г*, т. пл. 173° (из бзл.). Аналогично из 2,1 *г* XII и 0,82 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ получают 0,9 *г* II, т. пл. 117° (из лигр.); пикролонат, т. разл. 120° (из сп.). К суспензии 0,05 моля п,п'-$HOC_6H_4OC_6H_4NH_2$ в 50 *мл* теплой воды прибавляют 4,6 *мл* конц. HCl, затем 4,2 *г* NH_4SCN, выпаривают досуха на водяной бане, нагревают 4 часа при ~ 95°, прибавляют 50 *мл* воды, нагревают до 70° и при 35° отфильтровывают п-$HOC_6H_4OC_6H_4NHCSNH_2$-п (XIII), выход 42%, т. пл. 207° (из абс. сп.). XIII превращают в п-$HOC_6H_4OC_6H_4NHCN$-п (XIV) с выходом 33%, т. пл. 120° (из тетрагидрофурана). Из XIV получают Iб (R = OH), т. пл. 220°; ХГ, т. разл. ~215°. Перечисляются в-ва и максим. разбавление, при котором тормозится развитие туберкулезных бацилл (в *л* на 1 моль): **IVa**, 6,36; **IVб**, 3,48; **IVв**, 3,99; III, 5; II, 2; Ia, 2; Iб, 1. П. Аронович

57426. **Восстановление азидогрупп боргидридом натрия.** **Бойер, Элзи** (Reduction of the azido group with sodium borohydride. Boyer J. H., Ellzey S. E., Jr), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 127—129 (англ.)

$NaBH_4$ (I) в противоположность $LiAlH_4$ не восстанавливает монофункциональные алифатич. азиды. Ароматич. азиды, за исключением фенилазида, легко восстанавливаются I до соответствующих аминов. Восстановление проводилось по трем методам. Метод А. К 0,08 моля 98%-ного I в 25 *мл* воды и 10 *мл* диоксана (II) прибавляют 0,02 моля п-азидоанизола в 25 *мл* II, кипятят 5 час., подкисляют 10%-ной HCl, эфиром извлекают 0,8 *г* исходного азида, водн. слой подщелачивают 10%-ным Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром, выход п-анизидина 24%, т. пл. 61—62° (из воды). Метод Б. К 0,16 моля I в 30 *мл* воды и 10 *мл* II при 30° прибавляют по каплям 8,3 ммоля п-бромфенацилазида в 5 *мл* II, кипятят 2 часа, подкисляют, эфиром извлекают α-(азидометил)-п-бромбензиловый спирт, выход 65%, т. пл. 35,8—37° (испр.); водн. р-р кипятят 10 мин., подщелачивают 6 н. NaOH, концентрируют, охлаждают, отделяют выпавший продукт, маточный р-р экстрагируют эфиром; общий выход α-(аминометил)-п-бромбензилового спирта 17%, т. пл. 111,2—111,8. (испр.; из воды); хлоргидрат, т. пл. 225,6—226,4° (испр.; разл.; из сп.-эф.). Метод В. К 0,02 моля α-азидобензойной к-ты в 20 *мл* воды и 16 *мл* 5%-ного NaOH прибавляют 0,08 моля I в 25 *мл* воды, кипятят 5 час., подкисляют 10%-ной HCl, подщелачивают 10%-ным NaOH, подкисляют лед. CH_3COOH и помещают в холодильный шкаф; общий выход антраниловой к-ты 85%, т. пл. 148—149°. Проведено также восстановление следующих азидов RN_3 (приводятся R, метод, выход амина или амида в % и его т. пл. в °C): н-бутил, А, 0, —; циклогексил, А, следы, —; фенил, А, следы, —; CH_3COCH_2, Б, 0 (выход 1-азидопропанола-2 28%), —; бензоил, Б, 29, 129; $C_6H_5CHCOOC_2H_5$, Б, — (выход $C_6H_5CHNH_2COOH$ 4%, т. субл. 250—259), —; CH_3SO_2, Б, 39, 91—92; $C_6H_5SO_2$, Б, 65, 153—155; п-$CH_3C_6H_4SO_2$, Б, 39, 137—138; C_6H_4COOH-п, В, 87, 190; C_6H_4COOH-п, В, 69, 176—177. Ю. Волькенштейн

57427. **Изыскание химиотерапевтических амидинов. Часть XV. 2-метокси- и 2-оксипроизводные 1,5-ди-п-амидинофеноксипентана.** **Дейвис** (Search for chemotherapeutic amidines. Part XV. 2-methoxy-and 2-hydroxyderivatives of 1:5-di-*p*-amidinophenoxypentane. Davis M.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 907—908 (англ.)

В 8 *г* NaOH в 10 *мл* воды и 100 *мл* 2-этоксиэтанола (I) добавляют 29,8 *г* 4-циано-2-метоксифенола и 53,6 *г* 4-$CNC_6H_4O(CH_2)_5Br$ (II), нагревают 20 час., охлаждают и разбавляют водой, получают 2-R-4-$CNC_6H_3O(CH_2)_5OC_6H_4CN$-4' (III), R = CH_3O (IIIa), выход 82%, т. пл. 115—117° (из сп.). К кипящему р-ру 14,75 *г* 4-цианопирокатехина и 29,3 *г* II в 50 *мл* I прибавляют за 1,5 часа смесь 6,1 *г* KOH в 10 *мл* воды и 10 *мл* I, через 3,5 часа охлаждают, встряхивают со смесью $CHCl_3$ и разб. HCl, фильтруют, получают 4,8 *г* III, R = HO (IV), т. пл. 141—143° (из сп., толуола). Хлороформный р-р обрабатывают NaOH, отделяют Na-соль и подкисляют, получают еще 7,7 *г* IV, т. пл. 140—142°. Строение IV подтверждено метилированием (CH_3J, K_2CO_3 в ацетоне) до III. Хлороформный р-р после отделения Na-соли промывают, сушат и выпаривают; остаток растворяют в C_6H_6, фильтруют через глинозем и выпаривают, получают 7,4 *г* 1,2-[4'-($CNC_6H_4O(CH_2)_5O]_2C_6H_3CN$, т. пл. 81—83° (из ацетона-петр. эф.). Р-р 30 *г* **IIIa** в 200 *мл* сухого $CHCl_3$ и 30 *мл* спирта обрабатывают HCl (газ) при 0° 1 час, оставляют на 10 дней, разбавляют сухим эфиром, фильтруют дихлоргидрат (ДХГ) дииминоэфира, высушивают, прибавляют к 400 *мл* спирта, насыщ. NH_3 при 0°, оставляют на 1,5 часа при 0° и 3 часа при 60—70°, фильтруют и охлаждают, получают 9,35 *г* ДХГ 2-R-4-$NH_2C({=}NH)$-$C_6H_3O(CH_2)_5OC_6H_4CN$-4' (V), R = CH_3O (Va), т. пл. 165° (разл.); еще 19,7 *г* ДХГ **Va** выделяют упариванием маточного р-ра в вакууме. Перекристаллизацией из спирта обеих фракций получают 19,85 *г* **Va** · 2HCl · · 1,5H_2O, т. пл. 155° (разл.). Аналогично получают ДХГ V, R = HO (VI). Его очищают растворением в разб. HCl и осаждением конц. HCl, т. пл. 201° (разл.). **Va** и VI по трипаноцидной и антибактериальной активности равняются 4,4'-диамидиностильбену. Часть XIV см. РЖХим, 1958, 17880. Г. Брегман

57428. **Водорастворимые сульфамиды. Сообщение IV. Получение диэтиламида сульфанилилсаркозина и изоникотиноилгидразидов п-нитробензолсульфониламинокислот.** **Баганц, Пейскер, Бейер** (Wasserlösliche Sulfonamide. IV. Mitteilung: Darstellung von Sulfanilylsarkosindiäthylamid und *p*-Nitrobenzolsulfonylaminosäure-isonicotinoylhydrazinen. Baganz Horst, Peißker Horst, Beier Gerhard), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 12, 609—615 (нем.)

При поисках растворимых в воде противотуберкулезных препаратов синтезирован ряд производных глицина, саркозина и метионина по схемам: а) NH_2-

CH_2COOH (I) → CH_3NHCH_2COOH (II) → 4-$RC_6H_4SO_2N$-$(CH_3)CH_2COOH$ (III) → 4-$RC_6H_4SO_2N(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ (IV) → 4-$RC_6H_4SO_2N(CH_3)CH_2CON(C_2H_5)_2$ (V), где R = = NO_2 (IIIa—Va); III, R = CH_3CONH (IIIб), или R = = NH_2 (IVб—Vб); б) 4-$NO_2C_6H_4SO_2N(R)CH(R')COOH$ (VI) → 4-$NO_2C_6H_4SO_2N(R)CH(R')COOC_2H_5$ (VII) → 4-NO_2-$C_6H_4SO_2N(R)CH(R')CONHNH_2$ (VIII) → 4-$NO_2C_6H_4SO_2N$-$(R)CH(R')CONHNHCOC_5H_4N$-4 (IX), где R = R' = H (VIa—IXa), R = CH_3, R = H (VIб—IXб) или R = H, R' = $CH_2CH_2SCH_3$ (VIв—IXв). Получены также 4-NH_2-$C_6H_4SO_2NHCH(R)CONHNH_2$ (X), где R = H (Xa) или $CH_2CH_2SCH_3$ (Xб). 0,5 моля I метилируют 180 *мл* 35%-ного CH_2O в 250 *мл* 25%-ной HCl 5 час., выпаривают в вакууме, получают 70—75% хлоргидрата (ХГ) II (IIa), т. пл. 165—168° (из сп.). К 0,1 моля IIa в 50 *мл* воды прибавляют 0,3 моля NaOH, разбавляют водой до 100 *мл*, при т-ре ~ 30° прибавляют порциями 40 *г* 4-$CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$ (технич., влажность 40%; саморазогревание до 50—60°), размешивают 1 час, охлаждают, доводят (конц. HCl) до pH 2, выделяют IIIб, выход 70—80%, т. пл. 216—218°. 0,05 моля IIIб 2 часа кипятят с 140 *мл* 15%-ного спирт. р-ра HCl, выпаривают в вакууме, остаток вносят в 20 *г* CH_3COONa в 100 *мл* воды, получают IVб, выход 74—81,5%, т. пл. 112—113° (из воды). 0,05 моля IVб и 40 *мл* 50%-ного $(C_2H_5)_2NH$ (XI) нагревают до растворения, оставляют при т-ре ~ 20° на 3 дня, прибавляют спирт, выпаривают в вакууме, получают Vб · $2H_2O$, выход 41,8—47,7%, т. пл. 155—156° (из сп.). К 0,1 моля IIa в 50 *мл* воды прибавляют 0,3 моля NaOH и при 35° 30 *г* 75%-ного 4-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$ (разогревание до 50—60°), охлаждают до 40°, отфильтровывают $(4\text{-}NO_2C_6H_4SO)_2$, охлаждают до т-ры ~20°, доводят до pH 2 (конц. HCl), выделяют 84—91% IIIa, т. пл. 183—184° (из воды). 0,05 моля IIIa при медленном нагревании и кипячении 2 часа растворяют в 140 *мл* 10%-ной спирт. HCl, по охлаждении выливают на 250 *г* льда, получают IVa, выход 79,5—86%, т. пл. 67—70° (из сп. + петр. эф.). 0,05 моля IVa и 40 *мл* 50%-ного р-ра XI нагревают до растворения, выдерживают 36 час. при т-ре ~ 20°, выпаривают в вакууме, выделяют 57,5% Va · H_2O, т. пл. 173—175° (из C_3H_7OH; при 150° постепенно теряет воду). К 0,05 моля VII в 50 *мл* горячего спирта прибавляют 10 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, кипятят некоторое время, через ~ 12 час. при т-ре ~20° получают VIII [приводятся VIII, выход в %, т. пл. в °C (из воды)]: VIIIa, 97,9, 194 (разл.); VIIIб, 94—98, 173—175; VIIIв, 83,4, 157,5. К 0,05 моля VIII в 100 *мл* безводн. NC_5H_5 при т-ре < 40° прибавляют 0,05 моля 4-$NC_5H_4COCl \cdot HCl$ (XII), размешивают 3 часа при т-ре ~ 20°, выливают в 1 *кг* льда, получают IX (метод А). Или к 0,1 моля VI и 0,1 моля $(C_2H_5)_3N$ в 200 *мл* абс. $CHCl_3$ при т-ре < 35° прибавляют 0,1 моля $ClCOOC_2H_5$, затем при той же т-ре 0,1 моля 4-$NH_2NHCOC_5H_4N$-4, размешивают 2 часа, оставляют на ~ 12 час., дважды экстрагируют (по 150 *мл*) 2 н. HCl, кислый р-р извлекают эфиром, водн. слой доводят NaOH до pH 5—5,2, получают IX (метод Б). Приводятся IX, метод, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. ХГ в °C, IXa, А [после прибавления XII 2 часа при 60°, прибавлением воды выделяют $(4\text{-}NO_2C_6H_4SO_2\text{-}NHCONH)_2$, т. пл. 249—250° (из воды), фильтрат доводят до pH 8 (K_2CO_3), выпаривают в вакууме, р-р остатка в 750 *мл* доводят (конц. HCl) до pH 4], 79, Б, 39,6, 209, 93, 218 (смокает при 168°); IXб, А, 69—71, 185—186 (из сп.), —, —; IXв, А (после прибавления XII 2 часа при 60°, прибавляют воду, IXв перекристаллизовывают из водн. спирта; фильтрат обрабатывают аналогично описанному при синтезе IXa), 48,5 (общий выход), Б, 25,2, 199—200, 92, 129 (разл.). 0,2 моля 4-$NH_2C_6H_4SO_2$-$NHCH(R)COOC_2H_5$ (XIII), где R = H, и 15 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 250 *мл* абс. спирта кипятят 45 мин., оставляют на ~ 12 час., получают Xa, выход 97,5%, т. пл. 159° (из CH_3OH). Или 4 *г* VIIIa и 15 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 50 *мл* спирта нагревают при 45—50°, прибавляют 0,25 *г* 5%-ного Pd/C, после окончания бурной р-ции (10 мин.) кипятят 2 часа, выпаривают в вакууме, получают 98,4% Xa, т. пл. 159° (из воды). 0,0475 моля XIII, R = $CH_2CH_2SCH_3$, и 4 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 50 *мл* абс. спирта кипятят 1,5 часа, через ~12 час. прибавлением 500 *мл* эфира выделяют Xб, выход 40%, т. пл. 143°. IXa и Xa имеют слабое действие, задерживающее рост грамположительных, грамотрицательных и туберкулезных бактерий. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 57623. В. Скородумов

57429. О взаимодействии бензиламина с сероводородом. Николенко Л. Н., Коптюг В. А., Савинкова Е. В., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 133—134

Реакция H_2S с $C_6H_5CH_2NH_2$ (I) приводит к образованию $C_6H_5CH_2SH$ (II) и NH_3. 23,3 ммоля I, 25,2 ммоля 97%-ного кристаллич. Na_2S в 10 *мл* воды и 46,6 ммоля 11,66 н. HCl нагревают в трубке 18 час. при 240° в бане, разбавляют 50 *мл* воды, подкисляют конц. HCl на конго, из эфирного р-ра выделяют II [идентификация окислением йодом в присутствии пиридина до $(C_6H_5CH_2S)_2$ (III), выход 36,8%], выход 38,8% (по расходу окислителя), и 4,2% III. Из кислого водн. р-ра эфиром извлекают и выделяют 38,2% непрореагировавшего I. При нагревании 8 час. выход II 16,5%.

В. Скородумов

57430. О присоединении меркаптанов и тиофенолов к олефинам. Бредерек, Вагнер, Коттенхан (Zur Addition von Mercaptanen und Thiophenolen an Olefine. Bredereck H., Wagner Adolf, Kottenhahn A.), Angew. Chem., 1958, 70, № 3, 73 (нем.)

Показано, что окислительное присоединение меркаптанов и тиофенолов к олефинам сильно ускоряется в присутствии хлоридов и бромидов, напр. NaCl и KBr. Природа катиона не оказывает влияния на эффективность катализатора. Йодиды, цианиды и роданиды тормозят р-цию. Проведено присоединение *н*-C_3H_7SH и *n*-$CH_3C_6H_4SH$ (I) к $C_6H_5CH{=}CH_2$ и присоединение I и C_6H_5SH к $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$ в атмосфере O_2. Получены: *n*-$CH_3C_6H_4SOCH_2C(CH_3)(OH)$-$COOCH_3$, т. пл. 58—60°; $C_6H_5SOCH_2C(CH_3)(OH)COOCH_3$, т. пл. 91—92°; *n*-$CH_3C_6H_4SOCH_2CH(OH)C_6H_5$, т. пл. 110—111°. П. Аронович

57431. К получению 2,4-динитрофенильных производных окси- и меркаптосоединений и аминов. Ворожцов Н. Н. мл., Якобсон Г. Г., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 40—44

Разработана методика получения 2,4-динитрофенильных производных окси- и меркаптосоединений и аминов действием Cl-(I) и F-(II)-$C_6H_3(NO_2)_2$-2,4 в присутствии безводн. KF по схеме: RXH (III) + II (или I) + + KF → $RXC_6H_3(NO_2)_2$-2,4 (IV) + KHF_2, где **а** X = O, **б** X = S и **в** X = NH. 2,5 ммоля IIIa нагревают при 100—110° с эквивалентным кол-вом II и 5 ммолями KF, извлекают IV горячим C_6H_6 и перекристаллизовывают из спирта. Приведены R в IVa, выдержка в часах, выход в % и т. пл. в °C: C_2H_5, 1, 93, 85; *н*-$C_{18}H_{37}$, 5, 81, 65,5; α-$C_{10}H_7$, 0,5, 97, 127; β-$C_{10}H_7$, 0,5, 93, 94; *n*-*изо*-$C_8H_{17}C_6H_4$, 0,5, 95, 94,5; *o*-$C_6H_5C_6H_4$, 0,5, 99, 113; *n*-C_6H_5-C_6H_4, 0,5, 95, 116; *o*-$CH_3OOCC_6H_4$, 1, 95, 89; N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолил-3, 5, 79, 126. Из IIIa (R = = *o*-$HOOCC_6H_4$) в аналогичных условиях получить соответствующий IVa не удалось. IVa (R = *n*-HOOC-C_6H_4) получен с выходом 93%, т. пл. 254°, при нагревании 0,7 *г* IIIa (R = *n*-$HOOCC_6H_4$) с 0,93 *г* II и 0,58 *г* KF 3 часа при 120—130°. Нагреванием 2 часа при 140—150° I, 22 *г* IIIa [R = $CH(C_6H_5)CH_3$] (VI), 1,86 *г* II и 1,16 *г* KF получено 28% IVa [R = $CH(C_6H_5)CH_3$] (VII), т. пл. 99°, и 12% $[2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3]_2O$ (VIII). При применении $N(C_2H_5)_3$ вместо KF выход VII 11% и вы-

ход VIII 43%. VIII (т. пл. 194,5°) образуется с 98%-ным выходом нагреванием (3 часа) при 190—200° 0,46 *г* **IIIа** [R = 2,4$(NO_2)C_6H_3$] с 0,47 *г* II и 0,58 *г* *KF*. 2,5 ммоля IIIб нагревают 10—15 мин. при 100° с 2,5 ммоля I и 0,5 ммоля KF, добавляют 10 *мл* горячего C_6H_6, р-р упаривают и остаток перекристаллизовывают из спирта. Приведены R в **IVб**, выход в % и т. пл. в °С: *n*-$CH_3C_6H_4$, 98, 102,5; C_6H_5, 97, 120; *n*-ClC_6H_4, 97, 123; *н*-C_4H_9, 97, 66. Последний получен с выходом 86% из IIIб (R = C_4H_9) и II. При нагревании (1 час, 90—100°) IIIб (R = *втор*-C_4H_9) с II и KF получен соответствующий **IVб** с выходом 69%, т. пл. 67,5°. 0,93 *г* **IIIв** (R = C_6H_4), 2,03 *г* I и 1,16 *г* KF нагревают 30 мин. при 100°; получают 97% **IVв** (R = C_6H_5), т. пл. 156°. Нагреванием IIIв с II получены **IVв** (даны R, выход в % и т. пл. в °С): *n*-$CH_3C_6H_4$, —, 135; α-$C_{10}H_7$, 99, 191; β-$C_{10}H_7$, 97, 173; 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$, 99, 200. Из 0,34 *г* **IIIв** (R = *o*-$HOOCC_6H_4$), 0,51 *г* I и 0,29 *г* KF (30 мин., 120—130°) получен соответствующий **IVв**, выход 91%, т. пл. 262,5°; выход последнего 97,5% при применении II.

Г. Крюкова

57432. **К получению 4-амино-4′-хлорстильбен-2,2′-дисульфокислоты. Пиркл, Добаш** (Poznámky k přípravě 4-amino-4′-chlorstilben-2,2′-disulfonové kyseliny. Pirkl Jaromír, Dobáš Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 982—983 (чешск.)

4-амино-4′-хлорстильбен-2,2′-дисульфокислота (I), синтезированная (см. РЖХим, 1956, 52200) р-цией Зандмейера из 4-нитро-4′-аминостильбен-2,2′-дисульфокислоты с последующим восстановлением является неоднородным в-вом и по всей вероятности загрязнена 4,4′-*бис*-(2″-сульфо-4″-аминостирил)-дифенил-3,3′-дисульфокислотой. Чистую I можно получить, исходя из 4-бензоиламино-4′-аминостильбен-2,2′-дисульфокислоты (II). Растворением 0,2 моля двунатриевой соли II при 65—70° в 1,7 *л* воды, прибавлением 96 *мл* 2,5 н. $NaNO_2$, 300 *мл* воды, 70 *мл* конц. HCl (к-та) и 100 *г* льда (25—30°) была получена суспензия соли диазония, которую после перемешивания (12 час, 20°) прибавляли при 60—70° к 60 *г* CuCl в 480 *мл* конц. HCl (к-та) и 120 *мл* воды. Получена двунатриевая соль 4-бензоиламино-4′-хлорстильбен-2,2′-дисульфокислоты (III). Кристаллизуется из воды с 1 молекулой воды; 3-часовым кипячением пасты III из предыдущего опыта с 300 *мл* воды и 60 *г* NaOH (высаливание NaCl при 70°) получили с 63%-ным выходом двунатриевую соль I, кристаллизующуюся из воды с 2 молекулами воды.

A. Emr

57433. **Присоединение сероводорода к нитрильной группе в арилсульфонилцианамидах при действии тиосерной кислоты. Фёлди, Фёлди, Фёлди** (Addition of hydrogen sulphide to the nitrile group of arylsulphonylcyanamides by means of thiosulphuric acid. Földi Z., Földi T., Földi A.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1—2, 111—116 (англ.; рез. русск., нем.)

Описано действие $H_2S_2O_3$ на арилсульфонилцианамиды (см. РЖХим, 1957, 34351). Во избежание обычного разложения $H_2S_2O_3$ прибавляют в начале р-ции сернистую к-ту. Обсужден возможный механизм р-ции. К водн. р-ру 2,5 *г* $Na_2S_2O_3$ добавляют 4 *мл* 5 н. H_2SO_4, через несколько часов фильтруют и к фильтрату добавляют водн. р-р $CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCN$ (I), полученный из 1,3 *г* Са-соли I в 9 *мл* воды и 1 *мл* 5 н. H_2SO_4. Через 24 часа отфильтровывают $CH_3CONHC_6H_4$-$SO_2NHCSNH_2$ (II); из маточного р-ра через 72 часа выделяют еще II, общий выход 84%, т. пл. 200—202°.

М. А.

57434. **О нейтральной форме диазосоединения. Грачев И. В., Гусев Г. Г., Завельский Д. З.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2820—2829

В продолжение ранних работ, установивших точное строение и лучший метод получения диарилнитрозотриазенов ArN=NN(NO)Ar′ (I) так называемой нейтр. формы диазосоединений (Ж. общ. химии, 1949, 19, 1335), получен ряд кристаллич. чистых I. I относительно устойчивы, если ядро Ar содержит положительные заместители; в водн. и спирт. р-рах I диссоциируют на ArN_2^+ и Ar′N(NO)⁻ и легко гидролизуются с образованием ArN=NNHAr′. В нейтр. и щел. (р-р соды) среде I сочетаются с азокомпонентами в отношении 1 : 1, в кислом р-ре ион Ar′N(NO)⁻ превращается в $Ar'N_2^+$ и на 1 моль I расходуется 2 моля азосоставляющей. Смесь эквивалентных кол-в р-ров ArN_2Cl и изодиазотата Na или K перемешивают с ацетатом Na при 0—3°; выпавший I сушат в темноте над щелочью. Получены I, Ar′ = 4-$NO_2C_6H_4$, Ar = 4-$CH_3C_6H_4$, 4-CH_3O-C_6H_4, 4-ClC_6H_4 (**Iа**), C_6H_5, 2-$HOOCC_6H_4$ (**Iб**), 3,5-$(CH_3)_2$-C_6H_3; Ar′ = 2-Cl-4-$NO_2C_6H_3$, Ar = *n*-$CH_3OC_6H_4$, *n*-$CH_3C_6H_4$, *м*-$CH_3C_6H_4$. I, особенно **Iа** и **Iб**, взрывают при трении, ударе, нагревании.

Г. Кондратьева

57435. **Сульфенилкарбоксилаты. Патнам, Шарки** (Sulfenyl carboxylates. Putnam Robert E., Sharkey William H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6526—6529 (англ.)

По видоизмененному методу Гавлика и Хараша (РЖХим, 1957, 22786) синтезированы сульфенилкарбоксилаты RSOC(O)R′ (**Iа—з**), где **а** R=2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$, R′ = CH_3; **б** R = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$, R′ = C_6H_5; **в** R = CCl_3, R′ = C_6H_5; **г** R = антрахинонил-1, R′ = CH_3; **д** R = 2-$NO_2C_6H_4$, R′ = CH_3; **е** R = 4-$NO_2C_6H_4$, R′ = CH_3; **ж** R = R′ = C_6H_5; **з** R = C_6Cl_5, R′ = C_6H_5. Для I характерна тенденция к спонтанному разложению. Лишь **Iб** может храниться при т-ре ~20° неопределенно долго. **Iб, в** достаточно стойки и, как и **Iа**, были очищены и проанализированы. **Iг—е** хотя и стойки при т-ре —20°, но настолько быстро разлагаются при т-ре ~ 20°, что их не удалось проанализировать. У **Iж, з** даже не удалось определить т-ру разложения. I имеют характерную частоту в интервале 1710—1780 $см^{-1}$ ИК-области спектра. **Iг—з** идентифицированы по этой частоте. По предварительным данным разложение I можно изобразить схемой: I → RS· + R′COO· → RSSR + R′COOH. При определении ИК-спектров **Iж, з** отмечено постепенное исчезновение частоты, характерной для СО-группы I и из р-ра выделены соответствующие дисульфиды и карбоновые к-ты, ожидаемые по приведенной схеме. Нагревание 5 *г* **Iг** в вакууме (150°, 3 часа) привело к образованию ~ 0,6 *г* CH_3COOH и 4,25 *г* в-ва, состоявшего преимущественно из ди-(антрахинонил-1)-дисульфида (II). Водн. р-ры щелочи быстро разлагают I на дисульфиды, ангидриды сульфеновых к-т и соли сульфиновых к-т. При действии на I спирт. щелочи атака происходит по СО-группе и ведет к образованию эфира карбоновой к-ты. Так, при прибавлении р-ра 0,03 моля KOH в 15 *мл* безводн. CH_3OH к р-ру 0,03 моля **Iа** в 300 *мл* CH_2Cl_2 (—70°) в атмосфере N_2 выделяется темно-фиолетовая соль, соответствующая по составу эмпирич. ф-ле 2[$(NO_2)_2C_6H_3SOK$]·CH_3OK·3CH_3OH, быстро разлагающаяся на воздухе и в водн. р-ре. Фильтрат содержит значительное кол-во CH_3COOCH_3. Р-р соли в освобожденной от O_2 воде устойчив в течение нескольких часов, при подкислении 0,5 н. HCl выделяет [2,4-$(NO_2)_2C_6H_3S]_2$. I, содержащие NO_2-группу, являются ингибиторами полимеризации CH_2=C$(CH_3)COOCH_3$ (III). **Iв** и **Iж** инициируют полимеризацию III в УФ-свете, хотя значительно менее активны, чем $C_6H_5CH(OCH_3)COC_6H_5$ и дибензоилдисульфид. К р-ру 0,05 моля 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SCl$ в 200 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 0,1 моля CH_3COOAg, перемешивают 18 час. при 28° без доступа света и фильтрат упаривают в вакууме без нагревания. Выход **Iа** 86%, т. разл. (без предварительного плавления) 85—90°. Приведены выходы в % и т. разл. в °С других I, синтезированных

аналогично: б 75, 82; в 92, 28—30 (т. пл. после кристаллизации из эфира при т-ре —80°); г, 52 (одновременно получено 47% II), 139—145; д, 61 [одновременно образовался ди-(2-нитрофенил)-дисульфид], 95—100; е, 63 [одновременно образовался ди-(4-нитрофенил)-дисульфид], 90—95. Исходным в-вом для Із служил C_6Cl_5SCl, полученный пропусканием сухого Cl_2 (5 час.) в р-р 0,09 моля C_6Cl_5SH в 500 *мл* кипящего CCl_4, содержащий несколько кристалликов J_2; выход C_6Cl_5SCl 92%, т. пл. 103—104° (из CCl_4). К 1 *г* Іг в 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 5 *мл* циклогексена, кипятят 10 мин., выливают на 200 *г* льда и отфильтровывают 1-(2′-ацетоксициклогексилмеркапто)-антрахинон, т. пл. 162—163°. Г. Браз

57436. Исследование в области ароматических диазосоединений. II. Метод получения ароматических сульфохлоридов, новая модификация реакции Зандмейера. **Меервейн, Дитмар, Гёльнер, Хафнер, Менш, Штейнфорт** (Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen, II. Verfahren zur Herstellung aromatischer Sulfonsäurechloride, eine neue Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion. Meerwein Hans, Dittmar Gerhard, Göllner Rudolf, Hafner Klaus, Mensch Fritz, Steinfort Otto), Chem. Ber., 1957, **90**, № 6, 841—852 (нем.)

Описано применение р-ции Зандмейера для получения $RC_6H_4SO_2Cl$ (I) при взаимодействии $RC_6H_4N_2Cl$ (II) с р-ром SO_2 в лед. CH_3COOH. Р-ция протекает в присутствии Cu_2Cl_2 (или $CuCl_2$, восстанавливающейся в процессе р-ции до Cu_2Cl_2 при действии SO_2) (р-ция А). II, содержащие отрицательные заместители, образуют I также и в отсутствие Cu_2Cl_2 (р-ция Б) с несколько пониженными выходами. Авторы считают, что в противоположность р-ции А, имеющей радикальный механизм, р-ция Б протекает как ионная, что подтверждается образованием $\{n\text{-}NO_2C_6H_4S{=}C[N(CH_3)_2]_2\}BF_4$ (III) и $[2,4,6\text{-}Cl_3C_6H_2N(CH_3)_3]BF_4$ (IIIa) при взаимодействии соответственно $[n\text{-}NO_2C_6H_4\text{-}N^-{=}N^-]BF_4$ (IV) и $SC[N(CH_3)_2]_2$ (IVa) и $[2,4,6\text{-}Cl_3C_6H_2\text{-}N^-{=}N^-]BF_4$ (V) и $N(CH_3)_3$ (Va). Найдено, что применение $MgCl_2$ или не смешивающихся с водой р-рителей увеличивает выход I в р-ции А. Взаимодействие диазосульфокислот (VI) и $n\text{-}N_2^+C_6H_4AsO_3^-$ (VIa) с SO_2 в условиях р-ции А (или Б) приводит к соответствующим $Ar(SO_3H)_2$ (VII) и $n\text{-}HO_3SC_6H_4AsO_3H$ (VIIa), а не к их монохлорангидридам, что объясняется нестойкостью последних в водн. р-ре, в результате чего образовавшийся из II и SO_2 $ArSO_2$-радикал (р-ция А) или $ArSO_2$-катион (р-ция Б) взаимодействует с водой с образованием $^-O_3SArSO_2O^+H_2$, переходящей затем в VII. Получить моносульфокислоты при взаимодействии сернокислого р-ра II (сульфата) с SO_2 в присутствии Cu_2Cl_2 не удалось. Р-р $n\text{-}BrC_6H_4N_2Cl$ (из 0,25 моля $n\text{-}BrC_6H_4NH_2$, 85 *мл* конц. HCl, 0,275 моля $NaNO_2$ в 30 *мл* воды) прибавляют к смеси 30%-ного р-ра SO_2 в лед. CH_3COOH (р-р SO_2) и конц. водн. р-ра 10 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (т-ра 12—35°). Через 3—4 мин. массу разбавляют ледяной водой и через 15 мин. получают I (R = *n*-Br) (Ia), выход 92%, т. кип. 153°/15 *мм*, т. пл. 76,3—76,5° (из бзл.). Аналогично **Ia** получены следующие I (перечисляются R или название I, т-ра р-ции в °C, время р-ции в мин., выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): H, 30—42, 45, 53 (68,2 в присутствии 15 *г* $MgCl_2$ на 0,2 моля амина), 119—121/15, 14,5; *м*-CH_3, 30—47, 10, 71,2 (с $MgCl_2$; побочно образуется *м*-$ClC_6H_4CH_3$, выход 7,9%, т. кип. 85°/22 *мм*), 146/22, —; *n*-CH_3, 35—47, 30, 39,3 (80,3 с $MgCl_2$), 124/21, 69; *n,n′*-$ClO_2SC_6H_4$, 30—35, 50, 89, —, 201; *o*-Cl, 10—19, 30, 73,2, 144—146/12, —; *м*-Cl, 12—26, 12, 73, 134/12, —; *n*-Cl, 14—30, 40, 90, 141—142/15, 53: *o*-NO_2, 16—29, 35, 78, —, 66; *м*-NO_2, 16—21, 30, 86,5, —, 64; *n*-NO_2, 10—22, 20, 87, 180—181/17, 80; *o*-CH_3O, 40—60, 240, 37,4, 128—129/0,3, —; *n*-CH_3O, 37—45, 60, 26,9/40,1 и 37,1 в присутствии 150 *мл* C_6H_6 и CCl_4 на 0,25 моля амина (побочно образуется *n*-$ClC_6H_4OCH_3$, выход 16,9%, т. кип. 58—60°/0,4 *мм*), —, 119—122/0,4, 42—43; *м*-COOH, 30, 20, 71,2 (с $MgCl_2$), —, 133; *n*-COOH, 4—22, 45, 78,6, —, 233 (из бзл.); *o*-$COOCH_3$, 10—30, 60, 75—80, —, 64—65; *n*-$COOCH_3$, 10—35, 3, 87—92, 126°/0,05, 72—73; β-нафталинсульфохлорид, 20—35, 150, 40,3 (с C_6H_6 или CCl_4), 151—154/0,3, 76; 2-сульфохлориднафтойная-6 к-та, 40, 60, 79,8, —, 256—258 (разл.); 2-NO_2-4-Cl, 10—30, 30, 83,3, —, 77 (из 90%-ной CH_3COOH). Р-р 21,1 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NH_2$ в 100 *мл* лед. CH_3COOH выливают на 0,5 *кг* льда, осадок суспендируют в 150 *мл* 50%-ной CH_3COOH, насыщенной HCl, и при т-ре от —15 до 0° прибавляют р-р 9,3 *г* $NaNO_2$ в 40 *мл* воды; полученный р-р 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3N_2Cl$ обрабатывают H_2NO_3H, а затем аналогично Ia (100 *мл* р-ра SO_2, 4,25 *г* $CuCl_2$ в 20 *мл* воды, 25°, 0,5 мин.) и получают 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$-SO_2Cl (Iб), выход 76,7%, т. пл. 102°. Аналогично Iб получают его 3,5-$(NO_2)_2$-аналог (Iв), выход 81%, т. пл. 98,5°. Суспензию 0,1 моля 2,3-$(NO_2)_2C_6H_3NH_2$ в 120 *мл* смеси лед. CH_3COOH и HBF_4 диазотируют при т-ре от —15° до +5° конц. р-ром 9,35 *г* $NaNO_2$ и получают $[2,3\text{-}(NO_2)_2C_6H_3N_2]BF_4$ (IIa), выход 75%, т. разл. > 170°. Из 0,025 моля **IIa** аналогично **Ia** (0,05 моля $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 50 *мл* р-ра SO_2, 35°, 30 мин.) получают I [R = 2,3-$(NO_2)_2$] (Iг), выход 82%, т. пл. 118° (из хлф.-циклогексана). Аналогично **IIa** получают II [R = 2,6-$(NO_2)_2$], т. пл. 95—98° (разл.), из 0,025 моля которого аналогично Ia (1/12 моля $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 50 *мл* р-ра SO_2, 30°, 1 час) получают **I** [R = 2,6-$(NO_2)_2$] (Iд), выход 85%, т. пл. 136° (из хлф.-циклогексана). **Iб—д** получены также по р-ции Б, выходы соответственно 67,4, 63, 77, 74,5%. Р-р 0,1 моля *n*-$N_2^+C_6H_4SO_3^-$ в 100 *мл* конц. HCl прибавляют к смеси 2 *г* Cu_2Cl_2 и 150 *мл* р-ра SO_2 (18—42°), через 4 часа р-р выпаривают досуха в вакууме, прибавляют насыщ. р-р NaCl и получают 1,4-$C_6H_4(SO_3Na)_2$ (VIIб), выход 76,3%. Аналогично **VIIб** получают следующие **VII** (перечисляются Ar, выход в %, в скобках указана соль): 1,2-C_6H_4, 67,7 (Na); 1,3-C_6H_4, 65,5 (K); 1,4-нафтилен, 66,6 (Na); 1,6-нафтилен, 83,3 [NH_4; из 1,6-$NH_2(SO_3H)C_{10}H_6$] (из 1,5-$NH_2(SO_3H)C_{10}H_6$ — выход 81,2%). Слегка подогревают смесь 0,15 моля **VIa** с 65 *мл* конц. HCl, 30 *мл* воды и 200 *мл* р-ра SO_2, через 2,5 часа выпаривают в вакууме при 100° и получают **VIIa**, выход 91,7%. К р-ру 0,03 моля **IVa** в 10 *мл* CH_3CN прибавляют постепенно 0,03 моля IV (т-ра ⩽ 30°), по окончании р-ции прибавляют 50 *мл* воды и получают **III**, выход 90%, т. пл. 209—210° (из сп.). Аналогично III получают его *n*-Cl-аналог, выход 67,5%, т. пл. 230—232° (из сп.). При взаимодействии $[2,4\text{-}Cl_2C_6H_3N_2]BF_4$ с $HN{=}C(SH)\text{-}NH_2$ получен $[2,4\text{-}Cl_2C_6H_3N{=}NSC(NH_2)_2]BF_4$. К 30 *мл* 35%-ного р-ра Va в CH_3CN медленно прибавляют р-р 0,1 моля V в 300 *мл* CH_3CN (т-ра < —5°) и через 6 час. (~20°) получают **IIIa**, выход 21%, т. пл. 211° (из CH_3CN). Сообщение I см. J. prakt. Chem., 1939, (2), **152**, 251. В. Зарецкий

57437. Исследование в области ароматических диазосоединений. III. Об изомерии между диазосульфонами и сульфинатами диазония. **Меервейн, Дитмар, Кауфман, Рауэ** (Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen, III. Über die Isomerie zwischen Diazosulfonen und Diazonium-sulfinaten. Meerwein Hans, Dittmar Gerhard, Kaufmann Günter, Raue Roderich), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 853—862 (нем.)

Установлено, что описанный ранее (Glaasz, Ber., 1911, 44, 1415) случай изомерии между стабильным *o*-$NO_2C_6H_4N{=}NSO_2C_6H_4NO_2$-*o′* (I) [синтезированным окислением *o*-$NO_2C_6H_4NHNHSO_2C_6H_4NO_2$-*o′* (II) (ме-

тод А)] и лабильным диазонийсульфинатом [o-NO_2-$C_6H_4N{\equiv}N$]$O_2SC_6H_4NO_2$-o' [синтезированным взаимодействием o-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ (III) с o-$NO_2C_6H_4SO_2Na$ (IV) (метод Б)] является ошибочным, так как в обоих случаях (из II или из III) образуется только **I**. Строение I подтверждается нерастворимостью его в воде и малой электропроводностью (в CH_3CN). Аналогично I по методам А и Б однозначно получен его 4′-моно-(**Iа**, т. пл. 108°) и 4,4′-дихлорпроизводное (**Iб**, т. пл. 104—105°). При взаимодействии 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SO_2H$ (V) [полученной при действии $FeSO_4$ на р-р 2,4-$(NO_2)_2C_6H_4N_2 \cdot 0{,}5\,H_2SO_4$ (VI) в H_2SO_4, насыщ. SO_2] с $R(R')C_6H_3N_2Cl$ (VII) получают $R(R')C_6H_3N{=}NSO_2C_6H_3(NO_2)_2$-2′,4′ (VIII) (перечисляются R,R′, выход **VIII** в %, т. пл. в °С): 2-NO_2, H, 71,4, 108—109; 4-Cl, 2-NO_2, 76,3, 95—96; 2-Cl, 4-Cl, 63, 96—97; 3-Cl, H, 54,9, 103; **3-Cl, H** [из NH_4-соли V (Va)], 38,7, 98—99; 3-Br, H (из **Va**), 54,9, 95—96. При взаимодействии **VII** (R = 4-Br, R′ = H), VII (R = 4-Cl, R′ = H) с **Va** и n-$CH_3C_6H_4N_2HSO_4$ (VIIa) с Ba-солью V (**Vб**) образуются соответствующие кислые соли диазония [$RC_6H_4N_2$]$O_2SC_6H_3(NO_2)_2 \cdot$ ·V (IX), выход в % и т. пл. в °С соответственно; 72,5, 111—113 (разл. из CH_3CN); 83,9, 109—111 (разл.); 61,9, 89—91 (разл.). Получить [n-$CH_3C_6H_4N_2$]$O_2SC_6H_3(NO_2)_2$-2′,4′ (IXa) при взаимодействии **VIIa** с **Vб** в присутствии стехиометрич. кол-в $Ba(OH)_2$ не удалось (по-видимому, из-за неустойчивости **IXa**). Строение **IX** подтверждается их растворимостью в воде, образованием красителя при сочетании с β-нафтолом и 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SO_2Ag$ при действии $AgNO_3$, а также значением эквивалентной проводимости, хорошо совпадающей с величиной, известной для диазосоединений. Предполагается, что в молекуле **IX** молекула **V** связана с остатком 2-ой молекулы водородной связью. При взаимодействии 0,01 моля n-$CH_3C_6H_4NHSO_2C_6H_4R$ (в 10 *мл* эфира) с 10 *мл изо*-$C_5H_{11}NO_2$ (в 5 *мл* эфира, 30 мин.) получают $RC_6H_4N{=}NSO_2C_6H_4R'$ (**X**) [перечисляются R′(R = CH_3), выход в %, т. пл. в °С (разл.)]: o'-NO_2 (**Xa**), 64,3, 85; n'-CH_3, —, 98. Строение **Xa** подтверждено встречным синтезом из стехиометрич. кол-в [n-$CH_3C_6H_4N_2$]BF_4 и **IV**-NH_4-соли (в CH_3CN, 1 час), причем аналогично получены также **X** (R′ = o'-NO_2) [перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С (разл.)]: H (**Xб**), 47,5, 76 (из CCl_4); OCH_3 (**Xв**), —, 125. К р-ру 0,01 моля II [получен с выходом 71%, т. пл. 149—150° (разл.; из диоксана), из **III** и SO_2; побочно образуется n-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$, выход 11,73%] в 100 *мл* 1 н. р-ра NaOH (0°) прибавляют в отсутствие света по каплям р-р 0,02 моля $K_3Fe(CN)_6$ в 50 *мл* воды и получают I, выход 74%, т. пл. 104° (разл.; из CH_3CN). При кипячении I с водой образуется N_2 и o-$NO_2C_6H_4SO_2C_6H_4NO_2$-o' (выход 38,5%, т. пл. 183°), а со спиртом $C_6H_5NO_2$ и o-$NO_2C_6H_4C_6H_4NO_2$-o' (т. пл. 125°), выходы соответственно 32,4 и 20,4%. Получить I окислением II при действии PbO_2 не удалось. Р-р **III** (из 0,25 моля амина) обрабатывают H_2NSO_3H, разбавляют до 200 *мл*, прибавляют 100 *мл* 1 н. р-ра CH_3COONa, при т-ре —5° в течение 1 мин. (в отсутствие света) р-р **IV** (из 7,5 *г* сульфиновой к-ты, 1,6 *г* NaOH и 100 *мл* воды) и через 10 час. получают I, выход 83%. Р-р **VI** [из 44 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NH_2$, 360 *г* конц. H_2SO_4, 90 *мл* воды, 18 *г* $NaNO_2$ и 40 *мл* воды] обрабатывают H_2NSO_3H, насыщают SO_2 (42 *г*) и, продолжая насыщение SO_2, прибавляют по каплям р-р 134 *г* $FeSO_4 \cdot 4H_2O$, через ~ 16 час. фильтруют, осадок извлекают ацетоном, отгоняют р-ритель при т-ре ⩽ 25° и получают V, выход 74,1%, т. пл. 123—124° (из CH_3CN); **Va**, т. разл. 158—159°; **Vб**, т. разл. > 250°.

В. Зарецкий

57438. **Сульфирование β-дикетонов диоксансульфотриоксидом. II. Индандион-1,3-сульфоновая-2 кислота и ее соли. Гудриниеце Э. Ю., Иевиньш А. Ф., Ванаг Г. Я.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 1, 95—100

В продолжение прошлых исследований (см. РЖХим 1957, 34354) сульфированием диоксансульфотриоксидом (I) индандиона-1,3 (II) в 1,2-дихлорэтане (III) при ~ 20° получена индадион-1,3-сульфоновая-2 к-та (IV); р-ция, по-видимому, проходит не с енольной формой **II**, а как непосредственное замещение водорода CH_2-группы (ср. Truce W., Alfieri C., J. Amer. Chem. Soc., **1950**, **72**, **2740**). С избытком I при 25—40° образуется индандион-1,3-дисульфоновая-2,2 к-та (V), выделенная в виде Na-соли. Получены Na-, K-, Li- и NH_4-соли **IV**; при действии соответствующего карбоната на Na- или K-соль **IV** образуются ди-Na-, ди-K- или ди-Ag-соль енольной формы **IV**. К 7,3 *г* II в 70 *мл* III добавляют 6 *г* I (< 25°), через 1,5 часа отфильтровывают 7 *г* **IV**, т. пл. 85—90°; анилиновая соль **IV**, т. пл. 145—148° (разл.); пиридиновая соль, т. пл. 210—211° (разл.); хинолиновая соль, т. пл. 214° (разл.); бензилтиурониевая соль, т. пл. 192—194° (все соли перекристаллизованы из водн. сп.). Получены Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Zn-, Cd-, Pb- и Ni-соли **IV**, содержащие 1 атом металла на 1 молекулу к-ты и 2—5 молекул H_2O, которую теряют при 100—160°. Co-, Ni- и Mn-соли **IV** дают комплексное соединение с пиридином.

Г. Крюкова

57439. **Аналоги амитиозона (тибиона). Доджен,Ноблс** (Amithiozone (tibione) analogs. Dodgen Durward F., Jr, Nobles W. Lewis), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 7, 437—439 (англ.)

Для исследования антимикобактериальной активности действием $H_2NNHCSNHCH_2CH(CH_3)_2$ (I) на альдегиды (АЛ) или кетоны (КТ) получен ряд 4-изобутилтиосемикарбазонов (II). К 0,02 моля АЛ (или КТ) в 35 *мл* 50- или 70%-ного спирта прибавляют 5 капель лед. CH_3COOH и 0,02 моля I в 35 *мл* 50%-ного спирта, кипятят 45 мин., по охлаждении осадок перекристаллизовывают из разб. спирта, получают II [приводятся исходный АЛ (или КТ), выход в %, т. пл. в °С]: 4-$CH_3CONHC_6H_4CHO$, 84, 159—161; 4-$CH_3CONHC_6H_4CH{=}CHCHO$, 25, 205—208; C_6H_5CHO, 87, 131; $C_6H_5CH{=}CHCHO$, 63, 178—179; 4-$C_2H_5SO_2C_6H_4CHO$, 86, 204—205; 4-$C_2H_5SO_2C_6H_4CH{=}CHCHO$ (по описанному методу, см. Patrick T., Emerson W., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1356), 54, 169—172; 4-$CH_3OC_6H_4CHO$, 80, 140—141; $CH_3OC_6H_4CH{=}CHCHO$, 26, 168—170; 4-*изо*-$C_3H_7C_6H_4CHO$, 58, 130—131; 4-*изо*-$C_3H_7C_6H_4CH{=}CHCHO$, 51, 137—138; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$, 84, 175—176; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CHCHO$, 58, 215—217; 4-$NO_2C_6H_4CHO$, 89, 198—199; 4-$NO_2C_6H_4CH{=}CHCHO$, 41, 208—210; пиридинальдегид-2, 84, 148—151; пиридинальдегид-3, 85, 160—163; пиридинальдегид-4, 80, 164—165; тиофенальдегид-2, 91, 150—151; 5-нитротиофенальдегид-2, (по методу Patrick T., Emerson W., см. ссылку выше), 45, 188—190; 5-нитрофурфурол, 81, 179—181; 5-нитрофурил-2-акролеин, 89, 176—178; бензальацетон, 77, 125—126; 4-$CH_3CONHC_6H_4CH{=}CHCOCH_3$, 71, 114—115; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}CHCOCH_3$, 43, 141—143; 4-$NH_2C_6H_4COCH_3$, 67, 166—167; 4-$ClC_6H_4COCH_3$, 71, 125—126; 4-$ClC_6H_4CH{=}CHCOCH_3$, 67, 137—138; 4-$CH_3OC_6H_4COCH_3$, 51, 113—114; 4-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOCH_3$, 41, 99—100; 4-$NO_2C_6H_4COCH_3$, 86, 163—164; 4-$NO_2C_6H_4CH{=}CHCOCH_3$, 51, 169—170; 2-ацетилтиофен, 70, 121—123; тенил-2-ацетон, 86, 115—116; 5-хлор-2-ацетилтиофен, 82, 162—163; теналь-3-ацетон, 15, 101—103; 5-нитро-2-ацетилфуран, 86, 176—177; фурфурилиденацетон, 34, 103—106.

В. Скородумов

57440. **Разделение ксилолов, цимолов, метилнафталинов и других изомеров посредством образования клатратных соединений с неорганическими комплексами. Шеффер, Дорси, Скиннер, Кристиан** (Separation of xylenes, cymenes, methylnaphthalenes and other isomers by clathration with inorganic

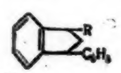
complexes. Schaeffer W. D., Dorsey W. S., Skinner Davis A., Christian C. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5870—5876 (англ.)

Через клатратные соединения (КТС) с различными неорганич. комплексами (КПС) возможно разделение смеси изомеров ксилола (I) и $C_6H_5C_2H_5$ (II), содержащей 19,9% (объемных) *п*-I, 45,5% *м*-I, 19,3% *о*-I и 15,3% II до конц-ий 75,9% *п*-I, 56,9% *м*-I, 53,1% *о*-I и 54,6% II. С помощью КТС осуществлено также извлечение I и II из реформированных бензинов, содержащих 51,7% ароматич. соединений (АС) и бензинов прямой гонки, содержащих 14,3% АС, до содержания *п*-I 70.6 и 55,3% соответственно и возвратом *п*-I $\sim$ 70%. КТС были испытаны для смеси изомерных этилтолуолов, цимолов и диэтилбензолов, а также для смеси изомерных хлортолуолов, дихлорбензолов, толуидинов, нитротолуолов, метиланизолов. Наибольшее сродство к КПС показали *п*-изомеры, конц-ия которых возрастала в 1,8—3 раза по отношению к исходной. Показана возможность разделения полициклич. углеводородов на смесях: нафталин-дифенил, 1- и 2-метилнафталин, дифенилоксид-фенантрен. КТС получены путем перемешивания КПС с исходной смесью, контактирования суспензии КПС в органич. разбавителе со смесью и контактирование смеси в р-ре с КПС при повышенной т-ре. Для разложения КПС в большинстве случаев они растворялись в водн. к-тах. В качестве КПС наиболее широко применялся тетра-(4-метилпиридин)-никельдитиоцианат (III). К р-ру 0,911 моля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 4,7 *л* воды прибавляют 1,82 моля KSCN, а затем за 5 мин. 3,64 моля 4-метилпиридина (IV), перемешивают еще 15 мин. и отфильтровывают III, выход 96%. Аналогично получают и другие КПС. Ниже приводятся 2 примера образования КТС. К 36,5 ммоля III, 55 *мл* *н*-C_7H_{16} и 3 *мл* IV при размешивании прибавляют 0,134 моля I (20,1% *п*-изомера), через 2 мин. отфильтровывают осадок, 10 *г* растворяют в 60 *мл* HCl (1 : 1), отделяют органич. слой, экстрагируют *н*-C_7H_{16}, УФ-спектральный анализ показывает содержание *п*-I 57,2%. Остаток кристаллов на фильтре промывают 40 *мл* *н*-C_7H_{16}, растворяют в к-те и получают 68,3% *п*-I в фильтратах 4,3% *п*-I. Смесь 36,5 ммоля III, 38 *мл* метилцеллосольва и 4 *мл* IV нагревают при 105° до получения р-ра, приливают 0,134 моля I (20,1% *п*-изомера), охлаждают при размешивании до $\sim$20°, обрабатывают аналогично вышеописанному и получают в непромытом КТС 61,8% *п*-I, в промытом 70,2%, в фильтрате 3,8%. Синтезированы КПС: $Mn(4\text{-}CH_3S_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Mn(4\text{-}C_2H_5C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Mn(4\text{-}C_2H_5C_5H_4N)_4(CNO)_2$, $Mn(4\text{-}C_2H_5C_5H_4N)_4Cl_2$, Mn(изохинолин)$_4(SCN)_2$, $Ni(C_5H_5N)_4(SCN)_2$, $Ni(C_5H_5N)_4Cl_2$, $Ni(3\text{-}CH_3C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_2(SCN)_2$, $Ni(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_4(N_3)_2$, $Ni(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_4Cl_2$, $Ni(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_4(HCOO)_2$, $Ni(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_4(NO_2)_2$, $Ni(4\text{-}C_2H_5C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(4\text{-}C_2H_5C_5H_4N)_4(HCOO)_2$, $Ni(4\text{-}CH_2{=}CHC_6H_4N)_4(SCN)_2$, Ni(4-*н*-$C_3H_7C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(3\text{-}C_2H_5\text{-}4\text{-}CH_3C_5H_3N)_4(SCN)_2$, Ni(4-*н*-$C_4H_9C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(4\text{-}C_6H_5CH_2C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(4\text{-}CH_3COC_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(3\text{-}NH_2C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(4\text{-}NH_2C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(3\text{-}BrC_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(3\text{-}CNC_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(4\text{-}CNC_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Ni(4\text{-}HOCH_2C_5H_4N)_4(SCN)_2$, Ni(никотинамид)$_4(SCN)_2$, Ni(метилизоникотинат)$_4(SCN)_2$, Ni(тиоамид изоникотиновой к-ты)$_4(SCN)_2$, Ni(изоникотинамид)$_4(SCN)_2$, Ni(изохинолин)$_4(SCN)_2$, Ni(изохинолин)$_4Cl_2$, $Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2$, $Co(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Co(4\text{-}C_2H_5C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Fe(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Fe(4\text{-}C_2H_5C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Cu(C_5H_5N)_4(SCN)_2$, $Cu(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_4(SCN)_2$, $Zn(CH_3C_5H_4N)_2Cl_2$.

Ю. Волькенштейн

57441. Синтетические спазмолитические средства. XVI. Производные 3-фенилинданона и 1-амино-3-фенилиндана. Боровичка, Протива (Synthetická spasmolytika. XVI. Deriváty 3-fenylindanolu a 1-amino-3-fenylindanu. Borovička Miloš, Protiva Miroslav), Českosl. farmac., 1957, 6, № 3, 129—132 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Для исследования фармакологич. действия синтезированы, исходя из 3-фенилинданона (I), соединения общего вида (II), а также метиловый эфир 3-фенилинданон-1-глиоксиловой-2 к-ты (III). Йодметилат IIб, IIг и IIж проявили слабую противогистаминную и спазмолитич. активность. Р-р 10,5 *г* IIа (из I и $LiAlH_4$, выход 75%, т. кип. 135—136°/0,35 *мм*, т. пл. 79—80°)



IIа R = OH, б R = $OCH_2CH_2N(CH_3)_2$, в R = NH_2; г R = $N(CH_3)_3J$; д R = $C_6H_5CH = N$; е R = $C_6H_5CH_2NH$; ж R = $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2J$

в C_6H_6 кипятят 1 час с 4 *г* $NaNH_2$, прибавляют 8,1 *г* $ClCH_2CH_2N(CH_3)_2$ и кипятят 5 час. Выход IIб 71%, т. кип. 165—167°/1,4 *мм*; йодметилат, т. пл. 185—186°. 18,5 *г* оксима II (т. пл. 141—142°) гидрируют в CH_3OH над Ni при 80—90° и давлении 100 *ат* 8 час; выход IIв 67%, т. кип. 150°/4 *мм*, 135—140°/0,4 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 224—225°; пикрат, т. пл. 218—220°. Р-р 1,2 *г* NaOH, 3 *г* IIв и 15 *г* CH_3J в 45 *мл* CH_3OH кипятят, добавляя CH_3J (6,4 *г*), 8 час., упаривают и осаждают ацетоном 1,8 *г* IIг, т. пл. 197—198,5° (разл.). Из 2,09 *г* IIв и 1,06 *г* C_6H_5CHO (кипячение в спирте 4 часа) получено 69% IIд (т. пл. 100—101°), который при гидрировании над Ni дал IIе, выход 85%, т. пл. 80—81°; хлоргидрат, т. пл. 216—218°; пикрат, т. пл. 197—198°. Аналогично IIг, но в C_2H_5OH, из IIе получен IIж, выход 71%, т. пл. 185—186°. Сухой CH_3ONa (из 0,92 *г* Na) кипятят 30 мин. с 4,72 *г* $CH_3OCOCOONa$ в C_6H_6, добавляют 4,19 *г* I, кипятят 1 час, разлагают водой и извлекают III 2%-ным NaOH; выход 55%, т. пл. 214—216°. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 14426. Г. Кондратьева

57442. Синтез ω-галоидо- и ω-аминопроизводных 9-метил-2,3,6,7-тетраметоксифлуорена. Келе, Матарассо-Чирухина (Synthèse de dérivés ω-halogénés et aminés du méthyl-9-tétraméthoxy-2.3. 6.7 fluorène. Quelet Raymond, Matarasso-Tchiroukhine Elisabeth), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1227—1229 (франц.)

Реакцией 3,4,3′,4′-тетраметоксидифенила (I) с замещ. диэтилацеталями $RCH_2CH(OC_2H_5)_2$ в присутствии H_2SO_4 получены 9-R-метил-2,3,6,7-тетраметоксифлуорены (IIа — г, где **а** R = Cl, **б** R = Br, **в** R = NH_2, **г** R = $NHCH_3$). При действии спирт. KOH, нагревании с пиридином при 115° или нагревании в вакууме при 200°. IIа, б превращаются в 2,3,6,7-тетраметокси-9-метиленфлуорен (III), т. пл. 201°, окисляющийся $KMnO_4$ в 2,3,6,7-тетраметоксифлуоренон, т. пл. 203° (из сп.). При р-ции IIб со вторичными аминами также образуется III, но с морфолином по Гофману IIб дает II, где R = NC_5H_{10}, выход 80%, т. пл. 214—215° (из бзл.). IIв реагирует с $ClCOOC_2H_5$, а IIг с окисью этилена, образуя соответственно II, где R = $NHCOOC_2H_5$ [выход 50%, т. пл. 169—170° (из толуола)], и II, где R = $N(CH_3)CH_2CH_2OH$ [выход 80%, т. пл. 127—128° (из CH_3OH)]. В р-р 1 *г* I в 4 *г* CH_3COOH вносят 1 *экв* ацеталя, добавляют при 5—10° смесь 3 *г* CH_3COOH с равным объемом конц. H_2SO_4, размешивают 2 часа, оставляют на 20 час. при 20°, выливают на лед и получают (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C): IIа, 80, 206; IIб, 80, 206; IIв, 65, 215—215, пикрат, т. пл. 275 (разл.); IIг, 55, 157—158, пикрат, т. пл. 244—245.

Д. Витковский

57443. Синтезы *о*-диацилбензолов, фталидов и нафтохинонов. Вейганд, Вебер, Маэкава (Synthe-

sen von *o*-Diacylbenzolen, Phthaliden und Naphthochinonen. Weygand Friedrich, Weber Helmut, Maekawa Eturô), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1879—1895 (нем.)

o-Диацилбензолы при окислении SeO_2 превращаются в 2-оксинафтохиноны-1,4 (ОНХ): из *o*-диацетилбензола (Iа) и *o*-ацетилбутирофенона (Iб) получены 2-окси-(II) и 2-окси-3-этил-(III)-нафтохиноны-1,4, причем во 2-м случае, кроме III, образуется 2-этилнафтохинон (IV). ОНХ могут быть также синтезированы из фталидов, для чего последние действием реактивов Гриньяра и окислением продуктов конденсации $KMnO_4$ превращаются в соответствующие *o*-диацилбензолы, окисляемые SeO_2 в ОНХ; этим путем из 3-метилфталида и CH_3MgBr получены 2-окси-3-метил-(выход 10%, т. пл. 170—172°) и 2-метил-(т. пл. 106°)-нафтохиноны-1,4; из 3-метил-6,7-диметоксифталида и C_6H_5MgBr образуется 2-окси-3-метил-5,6-диметоксинафтохинон-1,4, т. пл. 195—197°; из 3-метил-4,5,6,7-тетраметоксифталида (IVа) и C_2H_5MgBr или C_3H_7MgBr получены 2-метил- или 2-этил- (т. пл. 39—40°) и 2-окси-3-метил- или 2-окси-3-этил-5,6,7,8-тетраметоксинафтохиноны-1,4. Кроме того, р-цией 2,3-диметоксибензохинона (V) с 1-ацетоксибутадиеном (24 часа, 20°) в CH_3OH или с 1-этоксибутадиеном (VI) в спирте синтезированы 2,3-диметокси-5-ацетокси-5,8,9,10-тетрагидронафтохинон-1,4, выход 90%, т. пл. 86° (из CH_3OH) и 2,3-диметоксинафтохинон-1,4, т. пл. 116°, полученный иначе 5-часовым кипячением **V** и **VI** в водн. спирте в присутствии SeO_2. **Iб**, т. кип. 126—128°/0,2 *мм*, получен конденсацией в эфире *o*-$C_2H_5C_6H_4MgJ$ и C_6H_5-CHO, окислением продукта р-ром CrO_3 в водн. CH_3-COOH в *o*-этилбутирофенон (**VII**) [выход 34%, т. кип. 123—128°/12 *мм*; семикарбазон, т. пл. 136—138° (из сп.)] и последующим окислением **VII** $KMnO_4$ в водн. р-ре $MgNO_3$ (8 час., 70°). Для получения **V** 1,2-диметиловый эфир пирогаллола (т. кип. 116—118°/13 *мм*) окислен нитрозодисульфонатом K (**VIII**) (см. РЖХим, 1956, 32525) в 2,3-диметокси-*n*-бензохинон, выход 50%, т. пл. 66° (из петр. эф.), восстановленный SO_2 в 2,3-диметокси-*n*-гидрохинон, выход 90%, т. пл. 85—86° (из петр. эф.), метилированием которого $(CH_3)_2SO_4$ синтезирован 1,2,3,4-тетраметоксибензол, выход 87%, т. пл. 87,5—88,5° (из петр. эф.), хлорметилированный в 1,2-бисхлорметил-3,4,5,6-тетраметоксибензол, выход 67%, т. кип. 135—136°/0,6 *мм*, т. пл. 31—33°, превращенный кипячением с CH_3COOH и CH_3COONa в диацетат (IX) [выход 95%, т. пл. 70—71° (из ацетона)] 3,4,5,6-тетраметоксифталевого спирта (X), т. пл. 90—[illegible]° (из эф.), получаемого щел. гидролизом IX; X окислен р-ром $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH в 4,5,6,7-тетраметоксифталид (XI), выход 36—41%, т. пл. 53° (из воды), который 2-часовым нагреванием с N-бромсукцинимидом в CCl_4 при облучении 600 *вт* лампой и последующим кипячением продукта с водой окислен в 2-формил-3,4,5,6-тетраметоксибензойную к-ту [выход 85%, т. пл. 98—98,5° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 218—219° (из сп.)], превращенную р-цией с CH_3MgJ в эфире в **IVа**, выход 75%, т. пл. 36—37° (из воды). XI синтезирован иначе декарбоксилированием при 200—210° 4,5,6-триметоксифталидкарбоновой к-ты [этиловый эфир, т. пл. 59,5—60° (из сп.)] в 4,5,6-триметоксифталид, выход 60%, т. пл. 135—136° (из сп.), нитрованный конц. HNO_3 при 0° в 7-нитропроизводное, выход 35%, т. пл. 116—116,5° (из CH_3OH), восстановленное над скелетным Ni в амин [выход 88%, т. пл. 92,5° (из CH_3OH); ацетильное производное (АП), т. пл. 151°], превращенный через 4,5,6-триметокси-7-иодфталид, выход 73%, т. пл. 98,5—99° (из сп.), в XI. 3-Метил-4-нитро-6,7-диметоксифталид восстановлен в смеси CH_3OH-CH_3COOH над скелетным Ni в амин [выход 91%, т. пл. 152—153° (из CH_3OH); АП, т. пл. 163° (из бзл.)], из которого получены диазометодом 4-окси- (т. возг. 150°) и 4-йод- [т. пл. 104° (из CH_3OH)]-3-метил-6,7-диметоксифталиды. 3-Трихлорметил-4,5,6-триметоксифталид восстановлен Zn и CH_3COOH в 3-дихлорметил-4,5,6-триметоксифталид, т. пл. 120° (из CH_3OH). 1-метиловый эфир 2-ацетилрезорцина восстановлен амальгамой Zn в 1-метиловый эфир 2-этилрезорцина (XII), выход 90%, т. кип. 120—121°/12 *мм*, окисленный VIII в 2-этил-1,3,4-триметоксибензол (XIII). Встряхиванием с MnO_2 в эфире X окислен в 2-оксиметил-3,4,5,6-тетраметоксибензальдегид, выход 64,4%, т. пл. 161—162°. 1 *г* **Iа** и 2 *г* SeO_2 в 10 *мл изо*-C_3H_7OH и 3 *мл* воды кипятят 3—4 часа, продукт извлекают эфиром, эфирный р-р промывают водой и извлекают 2 н. NaOH II. Аналогично из **Iб** получают **III**, выход 40%, и **IV**, т. пл. 85—87°. Встряхивают смесь 3 *г* **XII** в эфире, 12 *г* **VIII**, 3 *г* CH_3COONa и 0,1 *л* воды, продукт извлекают эфиром, обрабатывают р-ром SO_2, метилируют $(CH_3)_2SO_4$ и получают **XIII**, выход 29%, т. пл. 54—55° (из петр. эф.). Л. Щукина

57444. Производные 1,3-диоксинафтойной-2 кислоты, замещенные в положении 4. Бретшнейдер, Рогенхофер (In 4-Stellung substituierte Derivate der 1,3-Dihydroxy-naphthoesäure-(2). Bretschneider H., Rogenhofer H.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 652—662 (нем.)

С целью испытания антибактериального действия синтезирован амид (I) 4-диметиламино-1,3-диоксинафтойной-2 к-ты (Iа). Бромированием этилового эфира (II) 1,3-диоксинафтойной-2 к-ты (IIа) в $CHCl_3$ получают этиловый эфир (**III**) 4-бром-**IIа** (**IIIа**), который при действии диметиламина в C_6H_6 дает этиловый эфир **Iа** (**Iб**), превращенный действием жидкого NH_3 в **I**. При действии жидкого NH_3 на **II** получают амид (**IV**), который при бромировании дает амид **IIIа** (**IIIб**), превращенный в **I**. При длительном стоянии **I** превращается в 3-окси-2-карбамиднафтохинон-1,4 (**V**). Из **IV** получено O,O,N-триацетильное производное (**IVа**), которое дает N-ацетильное производное амида **IIа** (**IIб**). Бромирование **II** и **IV** в положение 4 доказывается тем, что **IIIа** при окислении щел. $KMnO_4$ дает фталевую к-ту (**VI**), а не ее бромпроизводное. При действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ **I** дает гидразид **IIа** (**IIв**); этиловый эфир 4-диэтиламино-**IIа** (**VII**), дает соответствующий гидразид (**VIII**); **III** — гидразид 4-гидразино-**IIа** (**IX**). 23,2 *г* **II** в 120 *мл* $CHCl_3$ бромируют (2 часа) 16 *г* Br_2 в 30 *мл* $CHCl_3$ и выделяют **III**, выход 96%, т. пл. 168—170°. Аналогично из 2 *г* **IV** и 1,6 *г* Br_2 в C_6H_6 получают **IIIб**, выход 92%. 30 *г* **II** и 15 *г* $(CH_3)_2NH$ в 1050 *мл* C_6H_6 оставляют на 3 часа при 20—30°, подкисляют H_2SO_4 и получают 22,5 *г* **Iб**, выход 85%, т. пл. 78—79°; сульфат, т. пл. 190—191°. Взаимодействием 1,13 *г* **IIIа** с 0,54 *г* $(CH_3)_2NH$ в 30 *мл* C_6H_6 в автоклаве (20°, 6 час.), подкислением, экстракцией водой и добавлением $NaHCO_3$ получают **I**, выход 22%. Аналогично из 11 *г* **Iб** и 20 *мл* жидкого NH_3 (20°, 24 часа) получают **IV** с выходом 66%, т. пл. 170—171° (разл., из сп.), хлоргидрат, т. пл. 190—193° (разл.); при действии жидкого NH_3 на **II** в автоклаве при т-ре ~20° образуется **IV**, т. разл. 176—178°. 1 *г* хлоргидрата **I** оставляют на 48 час. при 20° и выделяют **V**, выход 65%, т. разл. 225—228°. Ацетилированием **V** $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получают **IVа**, выход 79%, т. пл. 164—165°; аналогично из **II** получают диацетат, выход 92%, т. пл. 56—58°; из **III** диацетат, выход 95%, т. пл. 96—97°. При кипячении с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте (в токе N_2) из **II** получают **IIв**, выход 90%, т. пл. 286—289° (разл.; из воды); из **VII** получают **VIII**, выход 93%, т. разл. 161—162°; из **III** образуется **IX**, выход 81%, т. разл. 204—206°. При действии $(C_2H_5)_2NH$ на **III** в C_6H_6 в токе N_2 получают **VII**, выход 43%, т. пл. 64—66°. Взаимодействие **II** с CH_2N_2

в эфире дает этиловый эфир 1,3-диметоксинафтойной-2 к-ты, выход 86,5%, т. кип. 140—145°/0,2 *мм*, т. пл. 49—50°, который при нагревании с KOH в спирте гидролизуется в 1,3-диметоксинафтойную-2 к-ту, выход 93%, т. пл. 128° (из петр. эф.). И. Гельфер

57445. Синяя окраска β-тетралона. Ванцлик, Леман-Хорхлер, Морман (Die Blaufärbung des β-Tetralons. Wanzlick Hans-Werner, Lehmann-Horchler Marianne, Mohrmann Steffi), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2521—2526 (нем.)

Изучено строение красителя, появляющегося при окислении β-тетралона (I) в щел. среде (см. РЖХим, 1956, 68316). Наиболее вероятным признано образова-

II R=H, a R'=H, б R'=Br; V R=CH$_3$, R'=H

ние в-ва строения (IIa), протекающее с промежуточным образованием β-нафтохинона (III). В подтверждение этого приведен ряд фактов: при прибавлении III к щел. р-ру I резко повышается выход **IIa**; прибавление 6-бром-III приводит к образованию бромпроизводного IIa (IIб), который так же, как и **IIa**, образует красные кристаллы и дает синюю Na-соль. Аналогичная р-ция известна для 3-окситионафтена, который, поглощая O$_2$, образует с III в щел. р-ре соединение (IV), также дающее синюю соль. Кроме того, **IIa** дегидрированием с помощью хинонов и последующим метилированием превращено в соединение (V).

К. Хайкина

57446. Циклы средних размеров. XIV. Получение и циклизация ω-(нафтил-2)-карбоновых кислот. Хёйсген, Риц (Mittlere Ringe. XIV. Darstellung und Cyclisierung der ω-[Naphthyl-(2)]-fettsäuren. Huisgen Rolf, Rietz Ulrich), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2768—2784 (нем.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1958,

Ia *n* = 2, **б** *n* = 3, **в** *n* = 4, **г** *n* = 5, **д** *n* = 6, **е** *n* = 8, **ж** *n* = 9, **з** *n* = 10, **и** *n* = 11, **к** *n* = 13; **IIa** *n* = 2, **б** *n* = 3, **в** *n* = 4, **г** *n* = 5, **д** *n* = 6, **IIIa** *n* = 10, **б** *n* = 11, **в** *n* = 13; **IVa** *n* = 11, **б** *n* = 13

43272) синтезирован ряд ω-(нафтил-2)-алкилкарбоновых к-т (Ia — к). Внутримолекулярным ацилированием хлорангидридов (ХА) **Ia — д** получены соответствующие нафтоцикленоны (**IIa — д**). Циклизация ХА **Iз — к** приводит к образованию 1'-оксо-1,7-полиметилен-(**IIIa — в**) и 1'-оксо-2,6-полиметиленнафталина (**IVa, б**). Строение II — IV доказано окислением их до соответствующих к-т нафталина. Приведены УФ-спектры и потенциалы полуволны для **II** и **III**. Из 186 ммолей 2-бромметилнафталина, 0,48 *г-атома* Na и 0,78 моля CH$_2$(COOC$_2$H$_5$)$_2$ в 280 *мл* абс. спирта получают диэтиловый эфир (нафтил-2-метил)-малоновой к-ты (V), выход 61%, т. кип. 170—174°/2 *мм*. После омыления и декарбоксилирования **V** получают **Ia**, т. пл. 133—134° (из 90%-ной CH$_3$COOH); ХА, т. пл. 64,5—66,5° (из лигр.). Восстановлением β-(нафтоил-2)-пропионовой к-ты по Клемменсену получают **Iб**, т. пл. 96,5—97,5°. К р-ру 190 ммолей LiAlH$_4$ прибавляют за 45 мин. 363 ммоля метилового эфира (МЭ) **Iб** (т. кип. 143—146°/0,1 *мм*) в 250 *мл* абс. эфира и после гидролиза получают 4-(нафтил-2)-бутанол (VI), выход 97%, т. кип. 152—154°/0,2 *мм*, т. пл. 37,5—39°. Взаимодействием VI со 120 *мл* 48%-ной HBr в присутствии P получают 4-(нафтил-2)-бутилбромид (VII), выход 92%, т. кип. 150—153°/0,2 *мм*. Кипятят 10 час. 59 *г* VII, 30 *г* KCN, 4 *г* NaJ и 0,4 *г* Cu$_2$SO$_4$ в 320 *мл* 90%-ного спирта, р-р выливают в воду и получают δ-(нафтил-2)-валеронитрил (VIII), выход 87%, т. пл. 66,7—67,2° (из лигр.). Кипятят 1 час 40 *г* **VIII** с 50 *мл* лед. CH$_3$COOH, 50 *мл* воды и 50 *мл* конц. H$_2$SO$_4$ и получают **Iв**, выход 89%, т. пл. 79—80,1° (из лигр.); ХА, т. кип. 145°/0,01 *мм*. Аналогично из МЭ **Iг** получают 6-(нафтил-2)-гексанол, выход 92%, т. кип. 143—146°/0,03 *мм*; 6-(нафтил-2)-гексилбромид, выход 82%, т. кип. 150—152°/0,5 *мм*; 6-(нафтил-2)-гексилцианид, выход 90%, т. пл. 40,3—40,8° (из петр. эф.); **Iд**, выход 84%, т. пл. 90,2—90,9° (из бзн.). В р-р 0,5 моля ClOC(CH$_2$)$_4$COOC$_2$H$_5$ в 200 *мл* C$_2$H$_2$Cl$_4$ вносят при охлаждении 1 моль AlCl$_3$ и за 20 мин. при —10°, прибавляют 0,5 моля нафталина (**IX**) в 200 *мл* C$_2$H$_2$Cl$_4$, размешивают 6 час. при —10°, через 10 час. (~20°) нагревают, отгоняют C$_2$H$_2$Cl$_4$ и **IX** с паром, гидролизуют р-ром KOH в CH$_3$OH, разбавляют водой и подкислением выделяют δ-(нафтоил-2)-валериановую к-ту (**X**), выход 44%, т. пл. 144,5—145,5° (из лед. CH$_3$COOH). Восстановлением **X** по Клемменсену получают **Iг**, выход 82%, т. пл. 94,5—95,3° (из лигр.). Аналогично из ClOC(CH$_2$)$_7$COOCH$_3$ и **IX** получают η-(нафтоил-2)-октиловую к-ту, выход 26%, т. пл. 120—122° (из лед. CH$_3$COOH), и (по Кижнеру) получают **Ie**, т. пл. 70,2—70,7° (из петр. эф.); из ClOC(CH$_2$)$_8$COOCH$_3$ и **IX** образуется θ-(нафтоил-2)-нониловая к-та, выход 25%, т. пл. 106,5—107° (из лигр.), и (по Клемменсену) **Iж**, выход 39%, т. пл. 75—75,5° (из бзн.). Из 65,7 *г* **VII**, 6,08 *г* Mg в 250 *мл* абс. эфира и 25 *г* CdCl$_2$ получают ди-(4-нафтил-2-бутил)-Cd (**XI**), который с 43 *г* ClOC(CH$_2$)$_5$COOCH$_3$ после обычной обработки разб. H$_2$SO$_4$ и эфиром дает МЭ ω-(нафтил-2)-ξ-оксоундециловой к-ты (**XII**), выход 72%, т. кип. 202—210°/0,005 *мм*, т. пл. 21—25°. После гидролиза XII получают к-ту (XIII), выход 47 *г*, т. пл. 89,7—90,1° (из сп.), а из 46,5 *г* **XIII** по Кижнеру получают J$_3$, выход 79%, т. пл. 77,5—78,1° (из лигр.). Аналогично из **XI** и ClOC(CH$_2$)$_6$COOCH$_3$ получают МЭ ω-(нафтил-2)-θ-оксододециловой к-ты, выход 67%, т. кип. 207—215°/0,005 *мм*; к-та, т. пл. 77,2—77,8° (из циклогексана), и **Iи**, выход 84%, т. пл. 86,7—87,3° (из петр. эф.); из **XI** и ClOC(CH$_2$)$_8$COOCH$_3$ получают 13-(нафтил-2)-9-оксотридеканкарбоновую к-ту, выход 66%, т. пл. 79,5—83° (из CH$_3$OH), и **Iк**, т. пл. 92,2—92,8° (из лигр.). В суспензию AlCl$_3$ в CS$_2$ прибавляют за 45 мин. ХА **Ia** и получают **IIa**, выход 86%, т. пл. 102,3—103,8° (из водн. CH$_3$OH); оксим (ОК), т. пл. 175—176° (из CH$_3$OH); семикарбазон (СК), т. пл. 207—208° (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. разл. 282—283° (из бзл.). Аналогично получены следующие **II** и **III** (указано в-во, т. кип. в °C/*мм*, производные, т. пл. в °C): **IIб**, — [т. пл. 67,8—68,1° (из бзн.)], ОК, 174—175 (из CH$_3$OH), СК, 223—225 (из сп.), ДНФГ, т. разл. 263 (из бзл.); **IIв**, 139—141/0,04, ОК, 160—162 (из CH$_3$OH), СК, 244 (из сп.; разл.), ДНФГ, 215,5—216,5 (из бзл.-сп.); **IIг**, 125—128/0,02, ДНФГ, 153,5—155 (из CH$_3$OH); **IIд**, 95—100/0,001; **IIIa**, —, 170/0,001 [т. пл. 68—68,6° (из петр. эф.)], ОК, 169—171,4 (из сп.), ДНФГ, 199,5—200,7 (из бзл.-сп.); **IIIб**, 215—220/0,2, ДНФГ, 162,8—164, и **IVa** (разделены хроматографированием); **IIIв**, 183—188/0,005, ДНФГ, 123—124,3 (из CH$_3$OH), и **IVб** (разделены хроматографированием).

Р. Журин

57447. Циклизация 3-(1',2',3',4'-тетрагидронафтил-6')-3-фенилпропионовой кислоты. Гранже, Орзалези (Cyclisation de l'acide (tétrahydro-1'.2'.3'.4'. naphtyl-6')-3 phényl-3 propionique. Granger Robert, Orzalési Henri), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 5, 779—781 (франц.)

Смесь 6,7-тетрагидробензо- (I, выход 90%, т. пл. 109°) и 5,6-тетрагидробензо-(II, т. пл. 103°)-3-фенилиндандонов-1 получена циклизацией хлорангидрида 3-(1',2',3',4'-тетрагидронафтил-6')-3-фенилпропионовой к-ты (III к-та) ($SnCl_4$, 0°) или III(-полифосфорная к-та, 100°). Строение I подтверждено восстановлением по Клемменсену в 4,5-тетрагидробензо-1-фенилиндан (IV), т. кип. 188—193°/3 *мм*, дегидрированный в 4,5-бензо-1-фенилиндан, т. пл. 79°. IV синтезирован из 4,5-тетрагидробензоинданона и C_6H_5MgBr, причем при дегидратации образующегося карбинола получается 4,5-тетрагидробензо-1-фенилинден (V), т. пл. 77°, вторичная т. пл. 83°, дегидрирующийся в IV. При восстановлении I $LiAlH_4$ образуется 6,7-тетрагидробензо-3-фенилинданол, т. пл. 94°, дегидратирующийся при нагревании с $(COOH)_2$ в изомерный V 6,7-тетрагидробензо-3-фенилинден, т. пл. 63°. Кроме того, р-цией хлорангидрида 1,2,3,4-тетрагидронафталинкарбоновой-5 к-ты и CH_3MgBr в присутствии $CdCl_2$ получен 5-ацетил-1,2,3,4-тетрагидронафталин, конденсированный с C_6H_5CHO в 1-(1',2',3',4'-тетрагидронафтил-5')-3-фенилпропен-2-он, т. пл. 54°, изомеризующийся при действии $AlCl_3$ в I с 80%-ным выходом. Строение II не подтверждено синтезом. III, т. пл. 148°, получена конденсацией (1,2,3,4-тетрагидронафтил-6)-фенилкарбинола с малоновой к-той или 1,2,3,4-тетрагидронафталина с коричной к-той при 20° в присутствии $AlCl_3$. Л. Щукина

57448. **Исследование в области синтеза и свойств нафталиндисульфиновых кислот. V. Нафталин-1,3-дисульфиновая кислота и ее производные. Янчевский, Новаковская** (Z badań nad syntezą i własnościami kwasów naftaleno-dwusulfinowych. V. Kwas naftaleno-1,3-dwusulfinowy i jego pochodne. Janczewski Marian, Nowakowska Wiesława), Roczn. chem., 1957, **31**, № 2, 717—720 (польск.; рез. нем.)

Описываются производные нафталин-1,3-дисульфиновой к-ты (I): средняя изобензилтиурониевая соль, т. пл. 201° (из разб. сп.); 1,3-*бис*-(бензилсульфонил)-нафталин, т. пл. 190°; 1,3-*бис*-(2',4'-динитрофенилсульфонил)-нафталин, т. пл. 249—250°. I довольно легко реагирует с *n*-бензохиноном, образуя 1,3-*бис*-(2',5'-диоксифенилсульфонил)-нафталин (II), т. пл. 241—243° (из разл. сп.). II подвергался метилированию, ацетилированию и бензоилированию, причем получены: 1,3-*бис*-(2',5'-диметоксифенилсульфонил)-нафталин, т. пл. 253° (из хлф. и сп.); 1,3-*бис*-(2',5'-диацетоксифенилсульфонил)-нафталин, иголки, т. пл. 212° (из хлф. и сп.); 1,3-*бис*-(2,5-дибензоксифенилсульфонил)-нафталин, т. пл. 136° (из хлф.), т. размягч. 118—119°. Восстанавливая I, получают димеркаптонафталин, охарактеризованный в виде ацетильного производного, т. пл. 98—99°. Из нафталин-1,3-дитиола действием $CH_2ClCOONa$ получают нафталин-1,3-*бис*-тиогликолевую к-ту, образующую кристаллич. среднюю бензилизотиурониевую соль, т. пл. 168° (из сп.). Взаимодействием I с бензилиденацетоном получают 1,3-*бис*-(α-фенил-β-ацетилэтилсульфонил)-нафталин, т. пл. 140°. Из ω-нитростирола получают 1,3-*бис*-(α-фенил-β-нитроэтилсульфонил)-нафталин, т. пл. 196—200°. Из I действием $HgCl_2$ получают *бис*-(хлорртуть)-нафталин, который превращен затем в 1,3-дийоднафталин. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 6786.

B. Szczyciński

57449. **Аминоспирты. I. *Цис*- и *транс*-DL-1-амино-2-окситетралины и *цис*- и *транс*-DL-1-амино-2-оксииданы. Дрефаль, Понзольд** (Aminoalkohole. I. *Cis*- und *trans*-DL-1-Amino-2-hydroxy-tetralin und *cis*- und *trans*-DL-1-Amino-2-hydroxy-indan. Drefahl Günther, Ponsold Kurt), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 266—270) (нем.)

Показано, что аминоспирты, образующиеся при р-ции 1-окси-2-бромтетралина и 1-окси-2-броминдана с NH_3 имеют *транс*-конфигурацию и, следовательно, являются *транс*-DL-1-амино-2-окситетралином (I) и *транс*-DL-1-амино-2-оксииданом (II). При нагревании *транс*-DL-1-*n*-нитробензоиламино-2-окситетралина (IIIа) с $SOCl_2$ (3 часа, 25—30°) образуется хлоргидрат (ХГ) [IV, выход 80%, т. пл. 194° (из сп.-эф.)] DL-*цис*-2-*n*-нитрофенилтетралино-(1',2'-4,5)-оксазолина, т. пл. 129° (из CH_3COOH), гидролизующийся при кратковременном кипячении с 5%-ной HCl в ХГ DL-*цис*-1-амино-2-*n*-нитробензоилокситетралина (V), выход 71%, т. пл. 194—195° (разл., из сп.-эф.), из р-ра которого при действии избытка щелочи выделяется *цис*-форма IIIа (IIIб), т. пл. 193° (из *изо*-C_3H_7OH). IV кипятят 4 часа с 20%-ной HCl, содержащей немного CH_3COOH, после чего смесь разбавляют водой и подщелачивают, получается *цис*-форма I, выход 74%, т. пл. 107°; ХГ, т. пл. 215° (разл.); N-ацетат, т. пл. 166—167°. DL-*транс*-1-*n*-нитробензоиламино-2-оксииндан (VIа), т. пл. 231—232° (из CH_3OH), при действии $SOCl_2$ также превращается в ХГ [VII, выход 81%, т. пл. 171° (из эф.), вторичная т. пл. 197—198°] DL-*цис*-2-*n*-нитрофенилиндано-(1',2'-4,5)-оксазолина (VIII), т. пл. 205° (из CH_3COOH). Кипящая 5%-ная HCl гидролизует VII в ХГ DL-*цис*-1-амино-2-нитробензоилоксииндана (IX), выход 81%, т. пл. 219° (разл.); VIII при действии NaOH превращается в *цис*-форму VIа (VIб), выход 85%, т. пл. 211° (из *изо*-C_3H_7OH); при нагревании (6 час.) VIII со смесью 15%-ной HCl и CH_3COOH (16 : 3) образуется *цис*-форма II, выход 66%, т. пл. 131° (из бзл.), ХГ, т. пл. 197° (разл.), N-ацетат, т. пл. 157°; N-ацетат II, т. пл. 207°. IIIа и VIа не изменяются при действии (20°, 48 час.) большого избытка абс. спирта или диоксана, содержащего HCl, в то время как IIIб и VIб в этих условиях превращаются в V, выход 73%, и IX, выход 95%; при 100° IIIб изомеризуется в V почти количественно; IIIа изомеризуется на 44% в *транс*-форму V, т. пл. 244° (разл.; из сп.-эф.), а VIа частично превращается в VIб, а частично (на 40%) изомеризуется в *транс*-изомер IX. Л. Щукина

57450. **Оксикетоны, обладающие защитной активностью против действия летальных доз радиации. Бyу Хой, Лави** (Hydroxycétones possédant une activité protectrice contre les effets des radiations léthales. Buu-Hoï N. P., Lavit Denise), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 3—4, 287—290 (франц.; рез. сербо-хорв.)

Ацилированием пирогаллола (I), α-нафтола или 1,6-диоксинафталина соответствующими к-тами синтезированы *о*-оксикетоны, обладающие защитной активностью против действия рентгеновских лучей. Смесь 20 *г* I, 36 *г* $C_{19}H_{39}COOH$ и порошка $ZnCl_2$ нагревают 7 час. при 165—170°, продукт растирают с водой и извлекают $CHCl_3$ 4-арахидоилпирогаллол, т. пл. 101° [из циклогексана (II)]. Аналогично (нагревание 20 час.) получают [указаны т. пл. в °C (из II)]: 2-ундеканоил-(70), 2-арахидоил-(91-92), 2-гексагидробензиол-(104) и 2-(β-циклогексилпропионил)-(III, 79)-1-нафтолы и 1,6-диокси-2-октаноилнафталин, т. пл. 136° (из бзл.). Бромируют III в 70%-ной CH_3COOH р-ром Br_2 в CH_3COOH и выделяют 4-бром-2-(β-циклогексилпропионил)-1-нафтол, т. пл. 85° (из CH_3COOH). Л. Щукина

57451. **1,4-диметоксиантрацены, замещенные в мезоположении. 9,10-диметилантрахинон-1,4. Лепаж** (Diméthoxy-1,4 anthracènes substitués en méso. La diméthyl-9,10 anthraquinone-1,4. Lepage Yves), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 6, 954—957 (франц.)

Синтезированы 1,4-диметокси-9-R-10-R'-антрацены (Iа—е, где **а** R = C_6H_5, R' = H; **б** R = C_6H_5, R' = CH_3; **в** R = CH_3, R' = H; **г** R = R = CH_3; **д** R = CH_3O, R' = H, **е** R = R' = CH_3O). Iа получен из 1-окси-4-

метоксиантрона (II) и C_6H_5MgBr через 1,9-диокси-4-метокси-9-фенил-9,10-дигидроантрацен, т. пл. 207—208°, дегидратированный р-ром HCl в CH_3OH в 1-окси-4-метокси-9-фенилантрацен, т. пл. 187—188°; ацетат, т. пл. 208—209°, метилированный $(CH_3)_2SO_4$ в **Iа**, т. пл. 158—159°; **Iб**, т. пл. 120—121°, синтезирован аналогично из 1,4-диметокси-10-метилантрона (III) и C_6H_5MgBr через 1,6-диметокси-9-окси-9-фенил-10-метил-9,10-дигидроантрацен, т. пл. 181—182°; **Iв**, т. пл. 109—110°, получен дегидратацией карбинола, образующегося при восстановлении мезометилантрона $NaBH_4$ в CH_3OH; **Iд**, т. пл. 123—124°, и **Iе**, т. пл. 147—148° — метилированием II и 1,4-диметоксиантрагидрохинона. Для получения **Iг** карбинол, полученный из III и CH_3MgJ, дегидратирован в 1,4-диметокси-9-метилен-10-метил-9,10-дигидроантрацен, т. пл. 118—119°, изомеризованный действием «тритона В» в **Iг**. При попытке синтеза **Iг** взаимодействием хинизарона и CH_3MgJ и дегидратацией образующегося 1,4-диметокси-9,10-диокси-9,10-диметил-9,10-дигидроантрацена, т. пл. 203—204°, получен 9,10-диметилантрахинон-1,4, т. пл. 194—195°, восстанавливающийся в 1,4-дикето-9,10-диметил-1,2,3,4-тетрагидроантрацен, т. пл. 181—182°, из которого при гидрировании над Pd/Pt образуется 9,10-диметил-1,2,3,4-тетрагидроантрацен, т. пл. 109—110°.

Д. Витковский

57452. Производные антрацена с мостиковыми атомами азота и кислорода. Виттиг, Штильц, Кнаусс (Anthracen-Derivate mit N- und O-Brückenatom. Wittig G., Stilz W., Knauss E.), Angew. Chem., 1958, 70, № 6, 166 (нем.)

При взаимодействии *о*-фторбромбензола (I) и Mg с N-метилизоиндолом в эфире выделены сильно флуоресцирующий желто-зеленый 9-N-(N-метиланилино)-антрацен (II) и бесцветный сильноосновной 9,10-эндо-N-метиламино-9,10-дигидроантрацен (III), выход 54%. Р-ция протекает через промежуточное образование дегидробензола (IV) из I и Mg. II и III при окислении H_2CrO_4 в лед. CH_3COOH дают антрахинон. Р-ция IV с 1,3-дифенилизобензофураном в тетрагидрофуране приводит к образованию 9,10-окиси 9,10-дифенил-9,10-дигидроантрацена, строение которого подтверждено восстановлением Zn в лед. CH_3COOH до 9,10-дифенилантрацена.

И. Цветкова

57453. Структурное и пространственное течение реакций металлоорганических соединений с диеновыми аддуктами из 1,4-нафтохинонов. Инхоффен, Муксфельдт, Шефер, Кремер (Struktureller und sterischer Verlauf metallorganischer Reaktionen an Dien-Addukten von 1,4-Naphthochinonen. Inhoffen H. H., Muxfeldt H., Schaefer H., Krämer H.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 3—4, 329—245 (нем.; рез. сербо-хорв.)

Диеновой р-цией 8-оксинафтохинона-1,4 (юглона) (I) с 1-ацетоксибутадиеном (II) синтезированы оба изомерных аддукта (III $R^1 = OCOCH_3$, $R^2 = H$, $R^3 + R^4 = R^6 + R^7 = O$, $R^5 = OH$) (IV) и (III $R^1 = H$, $R^2 = OCOCH_3$, $R^3 + R^4 = R^6 + R^7 = O$, $R^5 = OH$) (V). Строение IV и V доказано превращением IV в тетрол (III $R^1 = R^3 = R^5 = R^6 = OH$, $R^2 = R^4 = R^7 = H$) (VI) и далее в 1,8-диацетоксиантрахинон (VII), а V — в тетрол (III $R^1 = R^4 = R^7 = H$, $R^2 = R^3 = R^5 = R^6 = OH$) (VIII) и далее в 1,5-диацетоксиантрахинон (IX). При действии CH_3MgJ IV и V дали соответственно триолмоноацетаты (III $R^1 = OCOCH_3$, $R^2 = H$, $R^3 + R^4 = O$, $R^5 = R^6 = OH$, $R^7 = CH_3$) (X) и (III $R^1 = H$, $R^2 = OCOCH_3$, $R^3 = R^5 = OH$, $R^4 = CH_3$, $R^6 + R^7 = O$) (XI), которые омылены соответственно в триолы (III $R^1 = R^5 = R^6 = OH$, $R^2 = H$, $R^3 + R^4 = O$, $R^7 = CH_3$) (XII) и (III $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^5 = OH$, $R^4 = CH_3$, $R^6 + R^7 = O$) (XIII). Частичным восстановлением IV превращен через кетоспирт (III $R^1 = OCOCH_3$, $R^2 = R^6 = H$, $R^3 + R^4 = O$, $R^5 = R^7 = OH$) (XIV) в 1,10-диацетоксиантрацен (XV), а V через кетоспирт (III $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = OCOCH_3$, $R^4 = R^5 = OH$, $R^6 + R^7 = O$) (XVI) в 1,9-диацетоксиантрацен (XVII). Триолы XII и XIII образовались в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров. *Цис*-XIII восстановлен в тетрол (III $R^1 = R^6 = H$, $R^2 = R^3 = R^5 = R^7 = OH$, $R^4 = CH_3$) (XIII), который также получен из XI. Из VIII получен циклич. эфир (XIX $R^1 = H$, $R^2 = OH$) (XX), который окислен в кетон (XIX $R^1 + R^2 = O$) (XXI). Последний превращен в XV. Аддукт (III $R^1 = R^5 = H$, $R^2 = OCOCH_3$, $R^3 + R^4 = R^6 + R^7 = O$) (XXII) действием CH_3MgJ превращен в кетоспирт (III $R^1 = R^5 = H$, $R^2 = OCOCH_3$, $R^3 = OH$, $R^4 = CH_3$, $R^6 + R^7 = O$) (XXIII), который омылен в смесь изомерных диолов (III $R^1 = R^5 = H$, $R^2 = R^3 = OH$, $R^4 = CH_3$, $R^6 + R^7 = O$) (XXIV). Аналогично из аддукта (XXV $R^1 + R^2 = R^3 + R^4 = O$) (XXVI) и CH_3MgJ получены изомерные диолы (XXV $R^1 = OH$, $R^2 = CH_3$, $R^3 + R^4 = O$) (XXVII) и (XXV $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = OH$, $R^4 = CH_3$) (XXVIII). Приведены кривые ИК- и УФ-спектров полученных в-в и кривые УФ-спектров **X, XI, XIV, XVI, XXI, XXVII** и **XXVIII**, а также сходных соединений. Р-р 10 *г* **I**, 40 *мл* **II** и 15 *мг* метиленовой сини в 450 *мл* C_6H_6 кипятили 4 часа; после отгонки р-рителя в вакууме остаток растворен в миним. кол-ве эфира и р-р охлажден до —10°; через 0,5 часа отделен осадок, из которого после хроматографирования на SiO_2 получено 8,6 *г* **IV**, т. пл. 132—133° (из C_6H_{12}); из маточного р-ра выделен **V**, выход 1,8 *г*, т. пл. 156—157° (из C_6H_{12}). К р-ру 2 *г* **IV** в 100 *мл* тетрагидрофурана (**XXIX**) прибавлено 11,8 *мл* 1,5 *М* эфирного р-ра $LiAlH_4$ и через 5 час. (20°) выделен **VI**, выход 31%, т. разл. > 170° (из ацетона). Смесь 200 *мг* **VI**, 6 *г* MnO_2 и 50 *мл* ацетона кипятили 5 час., разбавили водой, подкислили разб. H_2SO_4 и добавили $NaHSO_3$ до растворения MnO_2; продукт р-ции встряхивали 1 час с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и следами $HClO_4$; после хроматографирования на SiO_2 выделен **VII**, выход 23%, т. пл. 230—232°. При восстановлении **V** аналогично **IV** получен **VIII**, выход 20%, т. пл. 257—258° (разл.; из ацетона). Из **VIII** так же, как из **VI**, образовался **IX**, выход 11%, т. пл. 235,5—236,5°. К р-ру 3 *г* **IV** в 300 *мл* **XXIX** за 10 мин. при т-ре от —20 до —25° прибавили эфирный р-р CH_3MgJ (из 764 *мг* Mg); после взаимодействия (1 час, —20°, 1 час от —20 до +20° и 2 часа 20°), разложения смеси и хроматографирования продукта на SiO_2 выделен **X**, выход 24%, т. пл. 149,5—150,5° (из C_6H_{12}). Из 450 *мг* **X** в 45 *мл* CH_3OH и 22,5 *мл* 3%-ного р-ра KOH в водн. CH_3OH (1 : 1) (1 час, кипячение) получена смесь *цис*- и *транс*-**XII**, из которой выделен один изомер **XII**, выход 60%, т. пл. 182—183° (из бзл.). К р-ру 6 *г* **V** в 600 *мл* толуола прибавлен за 20 мин. при —75° эфирный р-р CH_3MgJ (из 1,53 *г* Mg); после р-ции (2,5 часа, —75°, 2 часа при т-ре от —75 до +20° и 2 часа 20°) смесь разложена и в-во хроматографировано на SiO_2; получен **XI**, выход 58%, т. пл. 165,5—166,5° (из C_6H_{12}). После омыления 1,16 *г* **XI** кипячением (1 час) с 30 *мл* 3%-ного р-ра KOH в водн. CH_3OH образовалось 742 *мг транс*-**XIII**, т. пл. 158—159° (из бзл.), и после хроматографирования на SiO_2 52 *мг цис*-**XIII**, т. пл. 175—179° (из C_6H_{12}). При кипячении р-ра 1 *г транс*-**XIII** с 3%-ным р-ром KOH в водн. CH_3OH в тех же условиях образовалось 78 *мг* *цис*-**XIII**. К р-ру 1 *г* **IV** в 50 *мл* **XXIX** при —60° за

10 мин. прибавлен эфирный р-р 0,009 *экв* $LiAlH_4$; через 30 мин. (20°) после обычной обработки и хроматографирования на SiO_2 получен **XIV**, выход 57%, т. пл. 174—175,5° (из C_6H_{12}). Смесь 200 *мг* **XIV**, 10 *мл* CH_3OH и 10 *мл* 20%-ной H_2SO_4 нагревали 10 мин. при 100°; выделенное после разбавления в-во (130 *мг*), т. пл. 224—228°, ацетилировано кипячением (5 мин.) с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине; после хроматографирования на SiO_2 получен **XV**, выход 35%, т. пл. 171—173° (из CH_3OH). Аналогично из **V** получен **XVI**, выход 40%, т. пл. 135,5—136,5° (из C_6H_{12}), а **XVI** превращен в **XVII**, т. пл. 210—211° (из CH_3OH). Р-р 200 *мг* **XI** в 20 *мл* **XXIX** обработан 1,5 *мл* 1,5 *М* эфирного р-ра $LiAlH_4$ (5 час., 20°); образовался **XVIII**, выход 32%, т. разл. > 260° (из ацетона). Из *цис*-**XIII** в тех же условиях получено 33% **XVIII**. К р-ру 175 *мг* **VIII** в 10 *мл* диоксана прибавлен 1 *мл* 0,01 н. HCl и через 14 час. (20°) р-ритель отогнан в вакууме; получен **XX**, выход 62%, т. пл. 257—258° (разл.; из ацетона). Р-р 140 *мг* **XX** в 2 *мл* пиридина обработан (15 час., 20°) р-ром 190 *мг* CrO_3 в 5 *мл* пиридина; образовался **XXI**, выход 53%, т. разл. > 216° (из бзл.). При действии H_2SO_4 в CH_3OH **XXI** аналогично **XIV** дал **XV**, выход 64%. Из 1 *г* **XXII** в 100 *мл* толуола и CH_3MgJ (из 180 *мг* Mg) получен **XXIII**, выход 50%, т. пл. 156,5—157° (из C_6H_{12}). Омылением р-ром KOH в водн. CH_3OH **XXIII** превращен в смесь *цис*- и *транс*-**XXIV**, из которой выделен один изомер **XXIV**, выход 46%, т. пл. 142—143,5° (из C_6H_{12}). Р-р 1 *г* **XXVI** в 100 *мл* **XXIX** обработан при т-ре от —20 до —25° р-ром CH_3MgJ (из 237 *мг* Mg); после обычной обработки и хроматографирования на SiO_2 выделено 70 *мг* **XXVII**, т. пл. 133,5—135° (из C_6H_{12}), и 75 *мг* **XXVIII**, т. пл. 151—152,5° (из C_6H_{12}). При применении толуола вместо **XXIX** образовался только **XXVII**, выход 60%, а при действии CH_3Li на 1 *г* **XXVI** в **XXIX** получено 165 *мг* **XXVII** и 55 *мг* **XXVIII**. См. также РЖХим, 1958, 21429. А. Берлин

57454. **Синтез и превращения β-(β-антрахинонил)-β-аминопропионовой кислоты и некоторых ее производных.** П у р е н а с, **В и т к у с** (β-(β-antrachinonil)-β-aminо propionines rúgšties ir kai kurių jos darinių sintezé ir kitimai. P u r e n a s A., V i t k u s J.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 7, 25—31 (лит.; рез. русск.)

С целью синтеза β-(β-антрахинонил)-β-аланина (I) изучена конденсация β-антрахинонового альдегида (II) с малоновой к-той (**III**) (ср. Родионов В. М., Малевинская Е. Ф., Ber., 1926, **59**, 2952; Johnson T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1936, **58**, 299). Наиболее оптимальным оказался вариант метода Родионова, предложенный Кравченко М. А. (канд. дисс., Москва, 1945). 22,3 *г* β-метилантрахинона и 16,6 *г* SeO_2 нагревают 3 часа в автоклаве при 240°, обрабатывают толуолом, фильтруют, из фильтрата через бисульфитное производное выделяют **II**, выход 28%, т. пл. 188°. 11,9 *г* **II**, 6,5 *г* **III**, 13,1 *г* CH_3COONH_4 и 150 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 90—95° 11 час., отгоняют 125 *мл* CH_3COOH, получают **I** (выделение и очистка по Родионову В. М., см. ссылку выше), выход 56%, т. пл. 248—250° (разл.; из 80%-ного сп.); N-бензоильное производное, выход 88%, т. пл. 226,5—227,5°; N-ацетильное производное, выход 71%, т. пл. 242° (из сп.). Аналогично **I** из **II**, $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и **III** в присутствии CH_3COOK и лед. CH_3COOH (нагревание при 100° 9 час.) получена β-(β-антрахинонил)-β-N-метиламинопропионовая к-та, выход 34%, т. пл. 229—231°. 4,4 *г* **I**, 13,2 *г* мочевины, 150 *мл* воды и 2 *мл* спирта нагревают при 100° 14 час., получают β-(β-антрахинонил)-β-уреидопропионовую к-ту (**IV**), выход 93%, т. пл. 185—185,5° (из водн. сп.). 3,4 *г* **IV** и 180 *мл* конц. HCl перемешивают 25 мин., получают 6-(β-антрахинонил)-дигидроурацил, выход 75%, т. пл. 285° (из сп.). Л. Я.

57455. **Изучение антрахиноновых красителей. II. Синтез 1-(4′-аминофенил)-амино-4-аминоантрахинона.** **Т а к э к а в а, К а т о** (T a k e k a w a Y a s u o, K a t o S h i m p a c h i r o), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 11, 1479—1480 (японск.)

2,7 *г* 1-амино-4-нитроантрахинона, 1,9 *г* *n*-хлорнитробензола, 0,5 *г* CH_3COONa, 0,7 *г* Na_2CO_3, 0,2 *г* $(CH_3COO)_2$-Cu, 0,1 *г* Cu и 15 *г* $C_6H_5NO_2$ кипятят 3 часа, на другой день удаляют р-рители, обрабатывают водой, получают 1-(4′-нитрофенил)-амино-4-нитроантрахинон (**I**), выход 69%, т. пл. 284—285°. 1 *г* **I**, 5,6 *г* кристаллич. Na_2S, 30 *г* спирта кипятят 1 час, выливают постепенно в теплую воду, получают 1-(4′-аминофенил)-амино-4-аминоантрахинон, выход 95%, т. пл. 248—249° (из сп.). Испытаны красящие свойства полученного красителя и поглощение в видимой области. Сообщение I см. РЖХим. 1958, 21428. Л. Яновская

57456. **Синтез алкилфенантренов. III.** **О т и а и, О к а м о т о, Н а ц у м э** (Syntheses of alkylphenanthrenes. III. O c h i a i E i j i, O k a m o t o T o s h i h i k o, N a t s u m e M i t s u t a k a), Pharmac. Bull., 1957, **5**, № 2, 108—112 (англ.)

Синтезирован ряд производных 1-метилфенантрена (**I**), 6,7-диметилфенантрена (**II**) и другие алкилфенантрены. Из 5-метилтетралона-1 (**III**) через 5-метилтетралил-1-уксусную к-ту (**IV**), 1-β-хлорэтил-5-метилтетралин (**V**), γ-(5-метилнафтил-1)-масляную к-ту (**VI**) и 1-оксо-8-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (**VII**) получены 8-метил-**I** (**VIII**) и 8-этил-**I** (**IX**). Р-цией Реформатского из 6,7-диметилтетралона-1 (**X**) и $BrCH_2$-$COOC_2H_5$ (**XI**) синтезирован этиловый эфир 6,7-диметилтетралил-1- уксусной к-ты (**XII**), который через 1-β-оксиэтил-6,7-диметилтетралин (**XIII**), 1-β-хлорэтил-6,7-диметилтетралин (**XIV**) и γ-(6,7-диметилнафтил-1)-масляную к-ту (**XV**) превращен в 1-оксо-6,7-диметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (**XVI**). Из **XVI** получены 1-метил-**II** (**XVII**), 1-этил-**II** (**XVIII**), 1-пропил-**II** (**XIX**), 1-изопропил-**II** (**XX**), 1-бутил-**II** (**XXI**). Для синтеза 6,7-(2′-метилциклопентано)-**I** (**XXII**) из 2-метилиндана (**XXIII**) через β-(2-метил-5-инданкарбонил)-пропионовую к-ту (**XXIV**) и этиловый эфир 6,7-(2′-метилциклопентано)-тетралил-1-уксусную к-ту (**XXV**) получен 1-оксо-6,7-(2′-метилциклопентано)- 1,2,3,4 - тетрагидрофенантрен (**XXVI**). Кроме того, из этилового эфира 7-этилтетралил-1-уксусной к-ты (**XXVII**) через 6-ацетил-7-этилтетралил-1-уксусную к-ту (**XXVIII**), γ-(6,7-диэтилнафтил-1)-масляную к-ту (**XXIX**) и 1-оксо-6,7-диэтил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (**XXX**) синтезирован 6,7-диэтил-**I** (**XXXI**). Строение **XXV** и **XXVIII** доказано окислением их в пиромеллитовую к-ту. Из 80 *г* *o*-$BrC_6H_4CH_3$, 11,4 *г* Mg и 40 *г* окиси этилена получено 42 *г* β-*o*-толилэтанола, т. кип. 126—134°/16—18 *мм*, который превращен действием $SOCl_2$ и $C_6H_5N(CH_3)_2$ в β-*o*-толилэтилхлорид, т. кип. 106—110°/7 *мм*. Из последнего после конденсации с Na-малоновым эфиром, гидролиза и декарбоксилирования образовалась γ-*o*-толилмасляная к-та, т. пл. 59—60°, которая при нагревании со смесью 85%-ной H_3PO_4 и P_2O_5 (1 час, 100°) дала **III**, т. кип. 115—117°/3 *мм*. Смесь 8 *г* **III**, 8 *г* Zn, 20 *г* **XI** и нескольких кристаллов J_2 в 40 *мл* C_6H_6 кипятили 5 час.; продукт р-ции нагревали с 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (50 мин., кипячение) и полученное в-во (т. кип. 159—170°/5 *мм*) гидрировали в спирте с Pd/C; после гидролиза р-ром KOH в водн. CH_3OH (2 часа, кипячение) выделено 6 *г* **IV**, т. пл. 113—114° (из водн. CH_3OH); метиловый эфир (**XXXII**), т. кип. 133—134°/4 *мм*. После восстановления 6 *г* **XXXII** действием $LiAlH_4$ в эфире и обработки спирта $SOCl_2$ и $C_6H_5N(CH_3)_2$ получено 4,2 *г* **V**, т. кип. 118°/3 *мм*. После конденсации 2 *г* **V** с 3,8 *г* малонового эфира в присутствии 0,4 *г* Na и 10 *мл* спирта, гидролиза, декарбоксилирования и де-

гидрирования с Pd/C образовалось 0,47 *г* **VI**, т. пл. 123—125°. Смесь 0,21 *г* **VI**, 0,64 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и 1 *г* P_2O_5 натревали 1,5 часа при 100° и получили 100 *мг* **VII**, т. пл. 165—166° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 100 *мг* **VII** в 5 *мл* C_6H_6 обработан CH_3MgJ, продукт р-ции кипятили с 5 *мл* CH_3COOH 15 мин. и затем дегидрировали с Pd/C (1 час, 280—290°); выделено 78 *мг* **VIII**, т. пл. 189—191° (из бзл.-CH_3OH); комплекс с тринитробензолом (ТНБ), т. пл. 170—172°. Аналогично из 100 *мг* **VII** и C_2H_5MgBr получено 29 *мг* **IX**, т. пл. 104—105° (из CH_3OH); ТНБ, т. пл. 142—143°. При взаимодействии 10 *г* **X** и 18 *г* **XI** с 30 *г* Zn в присутствии 0,7 *г* J_2 в смеси 200 *мл* эфира и 200 *мл* C_6H_6 (6 час.), после обработки $(CH_3CO)_2O$ и гидрирования получено 12,3 *г* **XII**, т. кип. 163—165°/5 *мм*, т. пл. 123,5—124°. Действием $LiAlH_4$ **XII** восстановлен в **XIII**, т. кип. 154°/5 *мм*, который после превращения в **XIV**, т. кип. 133—136°/5 *мм*, конденсации с Na-малоновым эфиром, гидролиза, декарбоксилирования и дегидрирования дал **XV**, т. пл. 121—122° (из бзн.). При циклизации из 0,3 *г* **XV** образовалось 0,2 *г* **XVI**, т. пл. 129—130° (из CH_3OH). Из **XVI** р-цией Гриньяра с последующей дегидратацией и дегидрированием с Pd/C получены следующие триалкилфенантрены [перечислены в-во, т. пл. в °С, т. пл. пикрата в °С, т. пл. ТНБ в °С (все в-ва перекристаллизованы из CH_3OH)]: **XVII**, 125—125,5, 165, 182—183; **XVIII**, 89, —, 165,5—166; **XIX**, 97, —, 155—155,5; **XX**, 78, 156, 167—168; **XXI**, 83—84, —, 145—145,5. Из 24,5 *г* **XXIII** и 20 *г* янтарного ангидрида с 50 *г* $AlCl_3$ в 65 *мл* $Cl_2CHCHCl_2$ получено 30 *г* **XXIV**, т. пл. 104° (из эф.-бзл.). После восстановления **XXIV** по Клемменсену и циклизации образовался 6,7-(2′-метилциклопентано)-тетралон-1, т. кип. 165—166°/6 *мм*, т. пл. 45—46°, который р-цией Реформатского превращен в **XXV**, т. кип. 170—173°/3 *мм*; к-та, т. пл. 136—137°. Действием $LiAlH_4$ **XXV** восстановлен в 1-β-оксиэтил-6,7-(2′-метилциклопентано)-тетралин, т. кип. 185°/5 *мм*, который далее превращен в 1-β-хлорэтил-6,7-(2′-метилциклопентано)-тетралин, т. кип. 147—151°/3 *мм*. Из 4,3 *г* последнего после конденсации с Na-малоновым эфиром, гидролиза, декарбоксилирования и дегидрирования получено 1,2 *г* γ-[6,7-(2′-метилциклопентано)-нафтил-1]-масляной к-ты, т. пл. 146—149°. При циклизации из 0,5 *г* этой к-ты образовалось 0,1 *г* **XXVI**, т. пл. 130—131°. Из **XXVI** и CH_3MgJ с последующим дегидрированием с Pd/C получен **XXII**, т. пл. 119—120° (из CH_3OH); ТНБ, т. пл. 158—159° (из CH_3OH). При действии 20 *г* CH_3COCl на 40 *г* **XXVII** в присутствии 15 *г* $AlCl_3$ в 180 *мл* $Cl_2CHCHCl_2$ образовалось 28 *г* этилового эфира **XXVIII**, т. кип. 169—185°/0,06 *мм*; **XXVIII**, т. пл. 126—127°. При восстановлении по Клемменсену **XXVIII** дала 6,7-диэтилтетралил-1-уксусную к-ту, т. пл. 67—70°, метиловый эфир которой (т. кип. 151—155°/3 *мм*) восстановлен $LiAlH_4$ в 1-β-оксиэтил-6,7-диэтилтетралин, т. кип. 170—171°/5 *мм*. Этот спирт превращен в 1-β-хлорэтил-6,7-диэтилтетралин, т. кип. 150—151/5 *мм*, из которого обычным синтезом с малоновым эфиром получена **XXIX**, т. пл. 107—108°. При циклизации с полифосфорной к-той из 1,3 *г* **XXIX** образовалось 0,5 *г* **XXX**, т. пл. 81—82°. Р-цией с CH_3MgJ и дегидрированием с Pd/C **XXX** превращен в **XXXI**, т. пл. 54° (из CH_3OH); ТНБ, т-ра плавления 167—168°. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 53864.

А. Берлин

57457. Изучение хиноидных структур. II. Действие реактивов Гриньяра на фенантренхинонмонооксим, хризенхинонмонооксим и хризенхинонимин. Авад, Абдель Рахим Абдель Рауф (Studies of quinoid structures. II. Action of Grignard reagents on phenanthrenequinone monoxime, chrysenequinone monoxime and chrysenequinonimine. Awad William Ibrahim, Abdel Rehim Abdel Raouf), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 282—285 (англ.)

Из фенатренхинонмонооксима (I) при действии RMgX синтезированы 9,10-дигидро-9-алкил- (или арил-)-10-оксиминофенантролы-9 (**IIа—к**), где алкил (или арил) **а** CH_3, **б** C_2H_5, **в** *н*-C_3H_7, **г** *изо*-C_4H_9, **д** C_6H_5, **е** *п*-$CH_3OC_6H_4$, **ж** *о*-$CH_3C_6H_4$, **з** *м*-$CH_3C_6H_4$, **и** *п*-$CH_3C_6H_4$, **к** α-$C_{10}H_7$. Аналогично из хризенхинонмонооксима (III) получены 5,6-дигидро-5-алкил- (или -арил-)-5-окси-6-оксииминохризены (**IVа—д**), где алкил (или арил) **а** CH_3, **б** C_2H_5, **в** *изо*-C_4H_9, **г** C_6H_5, **д** *п*-$CH_3OC_6H_4$. При восстановлении $LiAlH_4$ **IIд** и **IIз** дали соответственно 9,10-дигидро-9-фенил- (**V**) и -9-*м*-толил-10-иминофенантрол-9 (**VI**) (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 25138). Из фенантренхинонимина (**VII**) и *о*-$CH_3C_6H_4MgBr$ образовался 9,10-дигидро-9-*о*-толил-10-иминофенантрол-9 (**VIII**), а из хризенхинонимина (**IX**) и C_6H_5MgBr получен 5,6-дигидро-5-фенил-5-окси-6-оксохризен (**X**). Последний также получен при гидролизе **IVг**, тогда как **IIд** не гидролизовался при действии спирт. р-ра HCl или KOH. Показано, что реактивы Гриньяра присоединяются лишь к CO-группе исходных соединений. Рассмотрены ИК- и УФ-спектры полученных в-в. 2 *г* I в 100 *мл* C_6H_6 и эфирный р-р RMgX (из 1,2 *г* Mg) кипятили 2 часа; после обычной обработки выделены следующие II (перечислены в-во, выход в %, т. пл. в °С и в скобках р-ритель): **IIа**, 57, 165 (бзл.); **IIб**, 41, 147 (бзл.-петр. эф.); **IIв**, 30, 141 (бзл.-петр. эф.); **IIг**, 56, 194 (бзл.); **IIд**, 44, 162 (бзл.); **IIе**, 28, 178 (бзл.); **IIж**, 66, 162 (бзл.); **IIз**, 57, 188 (бзл.); **IIи**, 35, 185 (бзл.); **IIк**, 20, 192 (бзл.). Аналогично из 2,5 *г* **III** получены следующие **IV** (обозначения те же): **IVа**, 50, 176 (бзл.); **IVб**, 36, 173 (бзл.-петр. эф.); **IVв**, 42, 178 (бзл.-петр. эф.); **IVг**, 42, 202 (бзл.); **IVд**, 62, 236 (сп.). 0,8 *г* $LiAlH_4$ в 60 *мл* эфира и 1 *г* **IIд** в 100 *мл* C_6H_6 кипятили 3 часа; через 16 час. (20°) выделено 66% **V**. В тех же условиях **IIз** дал 55% **VI**. Эфирный р-р *о*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (из 6 *г* *о*-$CH_3C_6H_4Br$ и 0,6 *г* Mg) и р-р 1 *г* **VII** в 50 *мл* C_6H_6 кипятили 3 часа; выделен **VIII**, выход 28%, т. пл. 176° (из бзл.). Также из 1 *г* **IX** и C_6H_5MgBr (из 8 *г* C_6H_5Br и 1 *г* Mg) получен **X**, выход 31%, т. пл. 172° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 0,3 *г* **IVг** в 100 *мл* спирта и 3 *мл* конц. HCl кипятили 2 часа; образовалось 30% **X**.

А. Берлин

57458. Синтез производных гидрохризена. Насипури, Рой (Synthesis of hydrochrysene derivatives. Nasipuri D., Roy J.), Sci. and Culture, 1958, 23, № 7, 376 (англ.)

При аминометилировании 6-метокси-2-ацетилнафталина, CH_2O и $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$ образуется основание Манниха, т. пл. 72—74°, йодметилат которого конденсируется с этиловым эфиром β-кетоадипиновой к-ты в присутствии C_2H_5OK в 1-(6-метоксинафтил-2)-2-карбометоксиметилциклогексен-1-он-3, гидролизующийся разб. KOH в к-ту, метиловый эфир которой, т. пл. 96°, при гидрировании над Pd при 40° дает к-ту, т. пл. 168—170°, циклизующуюся полифосфорной к-той в 1,2,3,4,4а,11,12,12а-октагидро-1,11-дикето-8-метоксихризен, выход 30%, т. пл. 196—197°; семикарбазон т. пл. 260°; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 267°, восстанавливающийся над Pd-Pt в монокетон-12, т. пл. 141,5°; ДНФГ, т. пл. 245—246°, образующий фурфурилиденовое производное, т. пл. 158—160°.

Л. Щукина

57459. Окисление ароматических аминов. Часть VI. Окисление персульфатом некоторых карциногенных ароматических аминов. Симс (The oxidation of aromatic amines. Part VI. Persulphate oxidation of some carcinogenic aromatic amines. Sims Peter), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 44—47 (англ.)

С целью исследования карциногенных свойств *о*-аминофенолов окислением 2′-хлор-(I) и 2′-метил-(II)-4-диметиламино-*транс*-стильбенов, 4-диметиламиноазобензола (III), 4-диметиламинодифенила (IV), N,N-диметил-α- и β-нафтиламинов (V, VI) 3,4,1-ксилидина

(VII) и сульфаниламида (VIII) щел. р-ром $Na_2S_2O_8$ получены кислые сернокислые эфиры (**Ia—VIIIa**) 3-оксипроизводных **I—IV** (**Iб—IVб**), 1-диметиламино-β-нафтола (**Vб**), 2-диметиламино-α-нафтола (**VIб**), 2-амино-4-5-диметилфенола (**VIIб**) и 4-амино-3-оксибензолсульфониламида (**VIIIб**), гидролизованные в Iб—VIIIб. Окисление I и II сопровождается их расщеплением и образованием *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4COOH$ и *о*-ClC_6H_4COOH или *о*-$CH_3C_6H_4COOH$; из 4-диметиламиностильбена получается только C_6H_5COOH; 2-аминофлуорен, 4-амино-4'-фтордифенил, 2-аминопроизводные антрацена, антрахинона и хризена и 4-аминоазобензол не окисляются в этих условиях, а 4,4'-диаминодифенилсульфон, 2-амино-2',3-диметилазобензол и ди-(2-хлорэтил)-β-нафтиламин дают некристаллизующиеся кислые сернокислые эфиры. Р-р 10 *г* **I** в водн. ацетоне обрабатывают 10%-ным избытком $Na_2S_2O_8$ или $K_2S_2O_8$ в присутствии 20%-ного избытка NaOH или KOH (см. РЖХим, 1955, 21184), размешивают 8 час. при 20°, на следующий день р-р упаривают до 0,2 *л*, фильтруют, концентрируют и отделяют Na-соль **Ia**, которую разлагают HCl и получают **Ia**, т. пл. 220—224° (разл.; из сп.), гидролизуемый HCl в **Iб**, т. пл. 139—139,5°, т. возг. 120—170°/0,2 *мм*. Аналогично из **II—VIII** получаются (указаны в-во, и т. пл. в °C (из сп.)]: **IIa**, 183—185; **IIб**, 153,5—154,5; **IIIa**, 195—198 (разл.); **IIIб**, 131—131,5 (из петр. эф.); **IVa**, 228—231 (разл.); **IVб**, 128—129; **Va**, 155—158 (разл.); **Vб**, 52—53 [бензоильное производное (БП), т. пл. 70—71°]; **VIa**, 172—174; **VIб**, 33—34 [БП, т. пл. 111—113° (из петр. эф.)]; **VIIa**, 254—257 (разл.); **VIIб**, 174—175; **VIIIa**, 245—248, и **VIIIб**, 162—163 (из сп.-хлф.) (БП, т. пл. 222°). При перекристаллизации **VIIIa** из CH_3OH получают моносольват, т. пл. 200—202° (разл.). Часть V см. РЖХим, 1958, 43327. Л. Щукина

57460. Трифенилен: изучение модифицированного синтеза Манниха и усовершенствование синтеза Рапсона. Баркер, Эммерсон, Периам (Triphenylene: an examination of modified Mannich syntheses, and an improvement of the Rapson synthesis. Barker C. C., Emmerson R. G., Periam J. D.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1077—1080 (англ.)

При нагревании (32 часа, 280°/57 *ат*) циклогексанона (I) с 13% Al_2O_3, содержащей 4,5% ThO_2, получено 13% додекагидротрифенилена (II), дегидрированного затем с Pd/C в трифенилен (III), выход ~ 100%. Аналогично из 4-метил-I над таким же катализатором при 285° образовался 2,6,10-триметил-**II**, превращенный далее в 2,6,10-триметил-III. Из 2-метил-I и 3-метил-I кристаллич. в-в не получено. Полученные при взаимодействии 2-(1-циклогексенил)-циклогексанона-1 (IV) с ArMgBr 1-арил-2-(1-циклогексенил)-циклогексанолы-1 общей ф-лы 2-$C_6H_9C_6H_9$-1-(OH)-1-R [**Va—з**, где **а** R = C_6H_5, **б** R = 4-$CH_3C_6H_4$, **в** R = 3-$CH_3C_6H_4$, **г** R = 2-$CH_3C_6H_4$, **д** R = 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, **е** R = α-$C_{10}H_7$, **ж** R = β-$C_{10}H_7$, **з** R = 2-$CH_3OC_6H_4$] окислены в соответствующие 1-арил-2-(1,2-эпоксициклогексил)-циклогексанолы-1 общей ф-лы 2-$C_6H_9(O)C_6H_9$-1-(OH)-1-R (**VIa—з**; обозначения те же). Из VIa при циклизации образовался 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидротрифенилен (VII), дегидрированный далее в III, из **VIб** (без выделения) **и VIв** получен 2-метил-III (VIII), а из **VIг** получен 1-метил-III (IX). Циклизацией VIд превращен в 9,12-диметил-**VII** (**X**), из которого при дегидрировании получено с небольшим выходом в-во неустановленного строения. **VIe** превращен в 1,2-бензхризен (XI), а VIж дал смесь XI и 1,2-3,4-дибензантрацена (XII). При циклизации **VIз** найдены лишь следы III. При взаимодействии **IV** с ArMgBr получены следующие V (перечислены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): **Va**, —, —; **Vб**, 50, 135—136/0,01; **Vв**, 53, 130—135/0,01; **Vг**, 28, 132—134/0,01; **Vд**, 19, —; **Ve**, 32, 160—161/0,1 [т. пл. 104—104,5° (из петр. эф.)]; **Vж**, —, —; **Vз**, —, 140—141/0,01 (т. пл. 68—70°). К эфирному р-ру V прибавляли при 0° эфирный р-р мононадфталевой к-ты и через 16 час. (0°) после промывания р-ром $NaHCO_3$ получили **VI** (перечислены в-во, т. пл. в °C и в скобках р-ритель): **VIa**, 140 (петр. эф.); **VIб**, —; **VIв**, 104,5—106 (эф.); **VIг**, 172 (эф.); **VIд**, 133—134; **VIe**, 159,5—160 (эф.-бзл.); **VIж**, 164—164,5 (эф.-бзл.); **VIз**, 137 (эф.-бзл.). Смесь 5,1 *г* **VIa**, 51 *мл* CH_3COOH и 36 *мл* 34%-ной HBr кипятили 12 час.; после очистки возгонкой при 160—180° (баня)/0,01 *мм* получено 1,9 *г* **VII**, т. пл. 123° (из сп.). Аналогично из **VIд** образовался **X**, выход 50%, т. пл. 123—124° (из сп.). Дегидрированием с 30%-ными Pd/C (3 часа, 300°) **VII** превращен в **III**, выход 50% (из расчета на **Va**), т. пл. 198° (из бзл.). Аналогично из **Vб** (без выделения **VIб** и продукта циклизации), а также из **VIв** получен **VIII**, выходы соответственно 32 и 35%, т. пл. 103° (из сп.), из **VIг** получен **IX**, выход 15%, т. пл. 93—94° (из сп.), а из **X** получено 5% углеводорода, т. пл. 176,5—177°. В результате циклизации и дегидрирования **VIe** дал **XI**, т. пл. 115—115,5° (из CH_3COOH), а **VIж** смесь **XI** и **XII**, т. пл. 205°. Приведены УФ-спектры производных **III**. А. Берлин

57461. Полный синтез метилхолантрена. Бухта, Гюллих (Eine Totalsynthese des Methylcholanthrens. Buchta E., Güllich F.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 7, 190 (нем.)

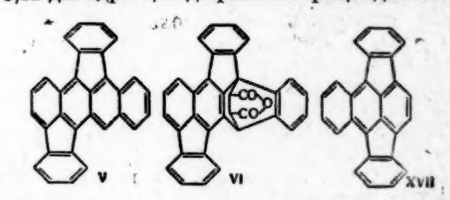
Из ангидрида 7-метилнафталиндикарбоновой-1,2 к-ты в 6 стадий (Newman M. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 272) получена 8-метилаценафтенуксусная-3 к-та (I), т. пл. 174—175° — фрагмент метилхолантрена (II), содержащий кольца *C*, *D* и *E*. Из I по методу Пшорра для синтеза фенантрена через промежуточные соединения *о*-$RC_6H_4CH{=}C(COOH)R'$ (IIIa, б) где R' = 8-метилаценафтенил-3 [**а** R = NO_2, т. пл. 216—218° (разл.); **б** R = NH_2, т. пл. 232—234°], получен II. т. пл. 175—176°. И. Цветкова

57462. Новый синтез триптицена. Виттиг, Бенц (Eine neue Triptycen-Synthese. Wittig G., Benz E.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 6, 166 (нем.)

К р-ру 20 ммолей антрацена и ~ 0,2 моля фторбензола в 100 *мл* тетрагидрофурана прибавляют по каплям за 7 час. при 20° 20 *мл* 1 н. эфир. р-ра C_4H_9Li, избыток антрацена удаляют обработкой ангидридом малеиновой к-ты, хроматографированием выделяют 14% трифенилена, т. пл. 194—195°, и 10% триптицена, т. пл. 254—255°. Авторы предполагают, что диенофильным агентом является дегидробензол (I), образующийся в качестве промежуточного продукта по схеме $C_6H_5F \xrightarrow{C_4H_9Li}$ *о*-$FC_6H_4Li \xrightarrow{-LiF}$ **I**. И. Цветкова

57463. 2,3-бензрубицен, рубицен и их производные. Клар, Уилликс (2:3-Benzorubicene, rubicene, and their derivatives. Clar E., Willicks W.), J. Chem. Soc., 1958, March, 942—946 (англ.)

Из 5,12-дигидро-5,12-дифенилтетрацендиола-5,12 (I)



нагреванием с NaCl·$AlCl_3$ получены 1',2',3',4'-тетрагидро-2,3;6,7-дибензфлуорантен (II), 2,3;6,7-дибензфлуорантен (III), 1',2',3',4'-тетрагидро-2,3-бензрубицен (IV) и 2,3-бензрубицен (V). Последний дал с малеиновым ангидридом аддукт (VI). Аналогично из 9,10-дигидро-9,10-дифенилантрацендиола-9,10 (VII) образовалась 9-фенилантрацен (VIII), 2,3-бензфлуорантен (IX) и рубицен (X). Кроме того, X получен из 1,5-дихлор-9,10-дифенилантрацена (XI). В тех же условиях 1,4-ди-

хлор-9,10-дифенилантрацен (**XII**) дал 4-фенил-5-хлор-2,3-бензфлуорантен (**XIII**), а 1-хлор-9,10-дифенилантрацен (**XIV**) — 4-фенил-2,3-бензфлуорантен (**XV**). 1,4-дихлор-9,10-дигидро-9,10-дифенилантрацендиол-9,10 (**XVI**) превращен в **XII**, **XIII** и изорубицен (**XVII**). Приведены кривые УФ-спектров полученных в-в. К сплаву 10 *г* NaCl и 50 *г* $AlCl_3$ при 120° за 5 мин. прибавлено 5 *г* **I**; из образовавшегося продукта (4 *г*) после хроматографирования на Al_2O_3 получено: 120 *мг* **II**, т. пл. 150°, 25 *мг* **III**, т. пл. 215°, 85 *мг* **IV**, т. пл. 182°, и 450 *мг* темно-синего **V**, т. пл. 250°; **VI**, т. разл. > 300°. Точно так же, из **VII** после хроматографирования выделены **VIII**, т. пл. 154°, **IX**, т. пл. 143—145°, **X**, т. пл. 304° (из ксилола), а также фиолетово-черное в-во, вероятно, $C_{26}H_{14}$, т. разл. > 455°. Смесь 2 *г* **XI**, 2 *г* KOH и 50 *мл* хинолина кипятили 30 мин. и вылили в разб. HCl; образовалось 1,4 *г* **X**. Аналогично из 2 *г* **XII** получен **XIII**, т. пл. 215° (из петр. эф.), а из 3 *г* **XIV** получено 2,2 *г* **XV**, т. пл. 185—186° (из сп.). При сплавлении **XV** с $NaCl \cdot AlCl_3$ (10 мин., 120°) образовались **VIII**, **IX** и **X**. Смесь 1 *г* **XVI**, 12 *г* $(COOH)_2$, 3 *г* CH_3COONa, 0,3 *г* порошка Cu и 0,3 *г* порошка Al нагревали (30 мин., 300° и 1 час, 360°) в вакууме (30 *мм*); после хроматографирования на Al_2O_3 выделено 50 *мг* **XII**, т. пл. 178°, 200 *мг* **XIII** и 10 *мг* **XVII**, т. пл. 279°. А. Берлин

57464. **Пиролиз ароматических и близких к ним гетероциклических соединений. Мадисон, Робертс** (Pyrolysis of aromatics and related heterocyclics. Madison John J., Roberts Richard M.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 2, 237—250 (англ.)

При жидкофазном пиролизе некоторых ароматич. и гетероциклич. соединений образуются продукты более высокого мол. веса, чем исходные в-ва. Из исследованных 43 соединений наибольший процент тяжелой фракции при пиролизе (90 мин., 500°) дают антрацен, нафтацен, бенз-[a]-пирен и др. углеводороды, причем их алкилпроизводные (особенно 1-алкилпроизводные) значительно менее устойчивы, чем исходные соединения. Бифенил, нафталин, трифенилен, фенантрен и т. п. устойчивее соединений с антраценовой структурой; только хризен и декациклен дают значительно тяжелую фракцию. Устойчивость полиалкилбензолов и нафталинов обусловливается характером заместителей; тяжелая фракция в продуктах пиролиза обычно невелика. Из соединений с метиленовым мостиком наиболее склонны к образованию тяжелых продуктов при пиролизе аценафтен, 11H-бензо-[b]-флуорен, дибензил и 9,10-дигидроантрацен, а из гетероциклов акридин и индол. Д. Витковский

57465. **Об окислении фурфурола посредством перекиси водорода. Баба** (Baba Hideo), Кагаку кэнкюсё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1957, **33**, № 3, 168—170 (японск.)

Изучено окисление фурфурола (**I**) посредством 30%-ной H_2O_2 в присутствии пиридина (**II**), которое приводит с хорошим выходом к фуранкарбоновой-2 к-те (**III**) и почти не осложняется разрывом фуранового кольца. В оптимальных условиях смесь 40 *г* **I**, 40 *г* **II** и 52 *мл* H_2O_2 выдерживают 5 дней при ~ 20° (самопроизвольное разогревание предотвращают охлаждением водой), выпаривают в вакууме (40—45°), добавляют по каплям 16—18 *мл* конц. HCl, получают **III**, выход 75% (дополнительные кол-ва **III** выделяют из маточного р-ра), т. пл. 130—132° (из хлф.-CCl_4). Окисление в аналогичных условиях 5 *г* фуранакролеина приводит к 1,3 *г* фуранакриловой к-ты, т. пл. 136—138° (из воды). На окисление **I** аналогично **II** влияют α- и β-пиколин. Л. Яновская

57466. **Хлорметилирование дибензофурана. Гудриниеце, Ванаг** (Dibenzofurana chlormetilēšana. Gudriniece E., Vanags G.), Zinātniskie raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1956, **9**, 99—104 (лат., рез. русск.)

Хлорметилированием 33,6 *г* дибензофурана (**I**) параформальдегидом и конц. HCl в присутствии ортофосфорной к-ты получено 39,5 *г* 2-хлорметил-**I** (**II**), т. пл. 80° (раздражающее действие на кожу). Дибензофурилуксусная-2 к-та (выход 53,5%; анилид, т. пл. 166°) получена при омылении 2-цианметил-I, синтезированного из **II** и NaCN. Действием пиридина и анилина на **II** получили, соответственно, N-(дибензофурил-2-метил)-пиридин и N-(дибензофурил-2-метил)-анилин, выход 81,48%, т. пл. 183°. **II** в эфирн. р-ре дает даже со следами хинолина (**III**) красное окрашивание. Труднее дают окрашивание с **III** 3-хлорметилтетралин и 1-хлорметил-2-метилнафталин. 9-хлорметилфенантрен и 9,10-дихлорметилантрацен такого окрашивания с **III** не дают. О. Михайлова

57467. **Изучение флаванонов. XXI. Относительно конденсации производных 2-оксиацетофенона с ароматическими альдегидами под действием $Ba(OH)_2$. Мацуока, Фудзисэ. XXII. Диазотирование и разделение на оптические антиподы 5,7-диметил-3′-аминофлаванона. Мацуока. XXIII. Синтез и разделение на оптические антиподы производных 6-карбоксиметилфлаванона. Мацуока. XXIV. Синтез производных 6-оксифлаванона. Сасаки, Огата, Сакураи, Фудзисэ** (Matsuoka Keiichro, Fujise Shin-ichiro, Sasaki Shin-ichi, Ogata Tsuyoshi, Sakurai Akio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 5, 647—649, 649—651, 651—653, 653—655 (японск.)

XXI. Конденсация 2-окси-5-метилацетофенона с *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ (**I**) и 2-окси-3-метилацетофенона с C_6H_5CHO кипячением со спирт. $Ba(OH)_2$ дает 2′-окси-5′-метил-3-нитро- и 2′-окси-3′-метилхалконы (**II** и **III**). Из резацетофенона и **I** получают смесь 2′,4′-диокси-3-нитрохалкона (**IV**) и 7-окси-3′-нитрофлаванона (**V**), т. пл. 240—241°. 2-окси-4,6-диметилацетофенон и *м*-HOC_6H_4CHO кипятят 0,5 часа в 60 *мл* 70%-ного спирта с 0,5 *г* $Ba(OH)_2$, получают 5,7-диметил-3′-оксифлаванон (**VI**), выход 45%, т. пл. 147—148°, с **I** [0,5 *г* **I**, 15 *мл* спирта и 1 *г* $Ba(OH)_2$ на 0,5 *г* ацетофенона] через 20 мин. при 10° получают 2′-окси-4′,6′-диметил-3-нитрохалкон (**VIII**), выход 33%, т. пл. 132,5—133,5°. При 3-минутном нагревании тех же компонентов до 80° в 5 *мл* спирта с 6 *г* 50%-ного водн. $Ba(OH)_2$ получают 5,7-диметил-3′-нитрофлаванон (**VIII**), выход 39%, т. пл. 144,5—145°. При кипячении с 70%-ным спиртом (50 *мл* на 1 *г* халкона) **II**, **III**, **IV** и **VII** циклизуются, давая с выходом ~ 90% 6-метил-3-нитрофлаванон, т. пл. 136—137°; 8-метилфлаванон, т. пл. 74—75°, **V** и **VIII** (**VII** кипятят 15 мин., остальные халконы 6 час.) указаны р-ритель, кол-во $Ba(OH)_2$, время кипячения, халкон, выход в %, т. пл. в °C: 20 *мл* спирта, 0,05 *г*, 8 час., **II**, 22, 175—176 (из сп.); 25 *мл* 80%-ного спирта, 4 *г*, 1,7 часа, **III**, 20, 78—79 (из 80%-ного сп.); 80 *мл* 60%-ного CH_3OH, 0,5 *г*, 3,5 часа, **IV**, 11 (**V** 10%), 217—218 (из CH_3OH).

XXII. При восстановлении **VIII** получают 5,7-диметил-3′-аминофлаванон (**IX**), который при диазотировании и разложении водой дает **VI**. **IX** разделяют на оптич. антиподы с помощью цинхонидиновых солей янтарного эфира. 2 *г* **VIII** в 50 *мл* спирта восстанавливают 5 *г* $SnCl_2$, 3 *г* Sn и 10 *мл* конц. HCl 17-часовым кипячением. Получают хлоргидрат **IX**, выход 71%, т. пл. 152—153° (из сп., эф.); основание, т. пл. 106—107° (из 40%-ного сп.). Хлоргидрат **IX** (0,4 *г*) диазотируют при −6° в 15 *мл* спирта и 1,5 *мл* конц. HCl 1,5 *мл* 7%-ного $NaNO_2$ 7 мин. и кипятят 30 мин. с 450 *мл* воды, получают **VI**, выход 57%; ацетат, т. пл. 78—79°. Из р-ра 4 *г* янтарного эфира **IX**, т. пл. 203—205° (из сп.), и 3,3 *г* цинхонина в 10 *мл* спирта выделяют цинхониди-

новую соль (—)-изомера **IX**, т. пл. 168—169°, $[\alpha]^{9}D$ —95° (α —1,90, *c* 2,01, ацетон); (—)-изомер **IX**, т. пл. 204—205°, $[\alpha]^{7,5}D$ —6,2° (α —0,62°, *c* 1,0; ацетон), и маслообразную соль (+)-изомера **IX**; (+)-изомер **IX**, $[\alpha]^{8}D$ + +14,9° (α +0,17, *c* 1,28; ацетон).

XXIII. 2-окси-5-карбоксиметилацетофенон (**X**) (Irave, Gazz. Chim. Ital., 1950, **80**, 502) конденсируют с ароматич. альдегидами, нагревая в 40%-ном спирте в присутствии NaOH, полученные халконы циклизуют 5 час. нагреванием в CH_3COOH с конц HCl. указаны кол-во NaOH на 0,5 *г* **X** в 13 *мл* 40%-ного спирта, время нагревания, халкон, выход в %, т. пл. в °С, флаванон, выход в %, т. пл. в °С: 4 *г* 25%-ного, 30 мин., 2′-окси-5′-карбоксиметил-, 40, 158—159 (из 75%-ного сп.), 6-карбоксиметил-(XI), 45, 156—157 (из ацетона); 4 *г* 25%-ного, 35 мин., 2′-окси-5′-карбоксиметил-4-метокси-, 40, 167—168 (из бзл., ацетона), 6-карбоксиметил-4′-метокси-, 40, 163—164 (из 80%-ного ацетона); 6 *г* 50%-ного, 4 часа, 2′,4′-диокси-5′-карбоксиметил-, 35, 181—183 (из 95%-ного CH_3OH), 6-карбоксиметил-4′-окси-, 10, 198—199 (из CH_3OH); 4 *г* 25%-ного, 35 мин., 2′-окси-5′-карбоксиметил-3,4-метилендиокси-, 38, 191—192 (из ацетона), 6-карбоксиметил-3′,4′-метилендиокси-, 25, 176—177 (из ацетона); 6 *г* 33%-ного, 4 часа, 2′,4′-диокси-5′-карбоксиметил-3-метокси-, 43, 205—206 (из CH_3OH), 6-карбоксиметил-3′-метокси-4′-окси-, 10, 149—150 (из CH_3OH). Из р-ра 5,9 *г* XI и 5,9 *г* цинхонидина в 10 *мл* CH_3OH после 20 мин. нагревания при 60° и охлаждения выделяют цинхонидиновую соль с т. пл. 170—171°, $[\alpha]^{30,5}D$ —47.9° (α —0,501, *c* 1,045; CH_3OH), из которой получают (+)-изомер XI, т. пл. 153—154°$[\alpha]^{28,5}D$ +30,9° (α +0,318, *c* 10,3; CH_3OH). Из маслообразной соли выделяют (—)-изомер XI, $[\alpha]^{28,5}D$ —14,3° (α —0,157°, *c* 1,1; CH_3OH).

XXIV. Из 2,5-диоксиацетофенона (**XII**) при конденсации с ароматич. альдегидами в присутствии 40%-ного NaOH или KOH получают 2-метокси-2′5′-диоксихалкон, выход 15%, т. пл. 152,5—153,5° (из сп.); 4-нитро-2′,5′-диоксихалкон, выход 4,2%, т. пл. 217—218°, диацетат, т. пл. 129—130° (из CH_3OH); 3,4-диметокси-2′,5′-диоксихалкон, выход 16%, т. пл. 163—163,5° (из сп.); диацетат, т. пл. 121—122° (из сп.). При циклизации этих халконов продолжительным кипячением со спирт. HCl получают флаваноны: 2′-метокси-6-окси-, т. пл. 164—165° (из сп.), ацетат, т. пл. 130—130,5° (из сп.); 4-нитро-6-окси-, т. пл. 219—220° (из CH_3OH), ацетат, т. пл. 163—164° (из CH_3OH); 3′,4′-диметокси-6-оксифлаванон. т. пл. 194—195° (из сп.), ацетат, т. пл. 129—129,5° (из сп.). 6 *г* XII нагревают 40 мин. при 50—55° с 4 *г* фурфурола в 6 *мл* 50%-ного KOH. Получают 2,5 *г* 2-α-фурил-6-оксихроманона (**XIII**), т. пл. 188° (из CH_3OH); *n*-нитробензоат, т. пл. 190—191° (из ацетона). Приведены УФ-спектры XIII и 6-оксифлаванона. Сообщение XX см. РЖХим, 1958, 39645. Н. Швецов

57468. **Соединения тиофена. IX. Дегалоидирование производных тиофена посредством хинолина в присутствии меди. Мотояма, Нисимура, Имото. X. О реакции изомерных бромнитротиофенов с пиперидином. Мотояма, Нисимура, Мураками, Хари, Имото. XI. Скорость реакции производных тиофена с ацетатом ртути. Мотояма, Огава, Имото. XII. О флуоресценции производных тиофена. Мотояма** (Motoyama Ryozo, Nishimura Shoji, Imoto Eiji, Murakami Yasuto, Hari Ken-ichi, Ogawa Jun), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 950—954, 954—962, 962—965, 965—969 (японск.)

IX. При кипячении 60 *г* 4,5-дибромтиофенкарбоновой-2 к-ты с 140 *г* хинолина в присутствии 10 *г* порошка Cu (30 мин. — 1 час) наряду с декарбоксилированием проходит дегалоидирование по положению 5 и образуется 3-бромтиофен, выход 80%, т. кип. 66—68°/31 *мм*, $n^{20}D$ 1,5860; монохлормеркурипроизводное, т. пл. 121—123°; мононитропроизводное, т. пл. 81—83°. С целью разработки метода синтеза труднодоступных β-замещ. тиофенов таким путем было испытано кипячение с хинолином и порошком Cu других галоидопроизводных тиофена. 2-йод-, 2-бром- и 2-хлор-5-ацетилтиофен дают 2-ацетилтиофен с выходом 57, 44 и 24%, т. кип. 75—78°/5 *мм*, 80—82°/6 *мм*; оксим, т. пл. 111—113°; 2-йод- и 2-бром-5-нитротиофены дают 2-нитротиофен, выход 32 и 14%, т. пл. 42—44°; 2-хлор-5-нитротиофен не реагирует; 2-бром-4-нитротиофенкарбоновая-5 к-та, 2-бром-3-нитротиофен, метиловый эфир 2-бром-4-нитротиофенкарбоновой-5 к-ты и 2,5-дибром-3-нитротиофен образуют 3-нитротиофен, выход соответственно 36, 36,6 и 40%, т. пл. 76—78°; 2,5-дибромтиофен образует 2-бромтиофен, выход 40%, т. кип. 145—151°, $n^{20}D$ 1,5860; монохлормеркурипроизводное, т. пл. 134—135°, одновременно образуется тиофен, выход 10%; 2,3,4,5-тетрабромтиофен переходит в 3-бромтиофен, выход 50%. Аналогично *n*-бромнитробензол дает $C_6H_5NO_2$, выход 13%, а *n*-бромтолуол не дегалоидируется.

X. Изучена скорость р-ции 2-бром-5-нитро-(**I**), 2-бром-3-нитро-(**II**), 2-нитро-4-бром-(**III**), 2-бром-4-нитро-(**IV**), 3-бром-4-нитро-(**V**) и 2-нитро-3-бромтиофена (**VI**) с пиперидином (**VII**) по сравнению с *м*-бром-(**VIII**), *n*-бром-(**IX**) и *о*-бромнитробензолом (**X**). **III, IV, I, II, V** и **VI** активнее в р-ции с **VII**, чем **VIII—X**. Реакционная способность производных тиофена падает в порядке **V, VI, II** (орто-замещение), **I** (пара-замещение), **IV, III** (мета-замещение). Среди мета-замещенных наибольшей реакционной способностью в р-ции с **VII** обладает **IV**, орто-замещенные производные резко отличаются друг от друга по своей реакционной способности. **III** обладает значительно бóльшей энергией активации (25,8 *ккал/моль*) и PZ (16,33) по сравнению с **VIII** (14,8 *ккал/моль* и 5,155). Изучение УФ- и ИК-спектров **I—VI** и **VIII—X** в сравнении с нитробензолом и нитротиофеном, а также полярографич. исследование при различных pH не обнаружило существенных отклонений мета-производных от орто- и пара-производных. 17,4 *г* 4,5-дибром-2-нитротиофена, 1,8 *г* порошка Cu и 35 *мл* хинолина постепенно нагревают до 220°, отгоняют с паром, дистиллят обрабатывают HCl-к-той, органич. часть отгоняют с паром, экстрагируют эфиром, получают **III**, выход 34%, т. пл. 46—47° (из петр. эф.). Аналогичным путем из 4,5-дибром-2-ацетилтиофена получают 4-бром-2-ацетилтиофен (**XI**), выход 40%, т. кип. 90—100°/1 *мм*, $n^{24}D$ 1,5982; семикарбазон, т. пл. 210—212°. К р-ру NaOCl (пропускают Cl_2 через р-р 16 *г* NaOH в 30 *мл* воды со 100 *г* льда) добавляют 1,2 *г* NaOH и при 50—60° 8 *г* **XI**, нагревают 2 часа при 70—80°, получают 7,5 *г* 4-бромтиофенкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 113—114° (из воды). К р-ру 21 *г* 3-бром-2-формилтиофена в 64 *мл* конц. H_2SO_4 при —10° добавляют р-р 12 *мл* дымящей HNO_3 в 30 *мл* конц. H_2SO_4 2 часа, перемешивают 20 мин. при ~ 20°, выливают в воду, получают 3-бром-4-нитро-2-формилтиофен, выход 43%, т. пл. 108—110° (из лигр.). Альдегид окисляют $Na_2Cr_2O_7$ в 35%-ной H_2SO_4 (20°, 4 часа) и получают 3-бром-4-нитротиофенкарбоновую-2 к-ту (**XII**), выход 44%; бромирование Ag-соли этой к-ты в CCl_4 посредством Br_2 (прибавление при 20° и 2 часа кипячения) привело к образованию 2,3-дибром-4-нитротиофена, т. пл. 99° (из лигр.-петр. эф.). 3 *г* **XII**, 15,6 *г* HgO и 35 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 10 час., получают **V**, выход 93%, т. пл. 79—80° (из лигр.). 3-бромтиофен нитруют в $(CH_3CO)_2O$ 70%-ной HNO_3 при т-ре от —5 до —10°, получают **VI**, выход 80%, т. пл. 81—83° (из CH_3OH).

XI. Определена скорость р-ции ацетата ртути в лед. CH_3COOH с тиофеном, 2-бромтиофеном, тиофенкарбоновой-2 к-той, 2-ацетилтиофеном, и 2-метилтиофеном. *K* связаны с σ (из ур-ния Гаммета) линейным отношением, на основании полученных данных при 50°

ρ = —3,47, отношение констант скоростей соответствующих производных тиофена и C_6H_6 при 25° $9{,}7 \cdot 10^{-4}$, при 50° $2{,}3 \cdot 10^5$, нитропроизводные обладают в 850 раз бо́льшей реакционной способностью, чем другие производные.

XII. Определена флуоресценция в нативном состоянии и в метанольном р-ре под влиянием УФ-света для ряда производных C_6H_6 и тиофена: толуола, 2- и 3-метилтиофена, ацетанилида, 2- и 3-ацетаминотиофена, диацетил-*о*-фенилендиамина, 3,4-диацетаминотиофена, бензойной к-ты, тиофенкарбоновой-2 и -3 к-ты, фенилуксусной к-ты, 2-тиенилуксусной к-ты, 2- и 3-нитротиофена, бензоина, α,α'-теноина, 4,5-дифенилглиоксалина, 4,5-ди-(α,α'-тиенил)-глиоксалона (I), 5-метил-, 4-метил-, 4,5-дибром- и 5-бром-4-нитротиофенкарбоновой-2 к-ты, 2-ацетилтиофена, 5-хлор-5-фенил- и 5-метил-2-ацетилтиофена, 5-хлор- и 5-ацетил-2-тиофенуксусной к-ты, 2,5-дибром- и 2-нитро-3-ацетаминотиофена. 2-йод- и 2-бром-5-ацетилтиофена, 2-хлор-5-бром-3-ацетаминотиофена, 3,4-диформаминотиофена, этилового эфира тиофенкарбоновой-2 к-ты, этилового эфира 5-метилтиофенкарбоновой-2 к-ты, метиловых эфиров 4,5-дибром- и 5-бром-4-нитротиофенкарбоновой-2 к-ты. Все производные тиофена сравнены с соответствующими производными C_6H_6. При наличии в α-положении тиофена электроотталкивающих заместителей флуоресценция сильнее, чем у производных C_6H_6, при наличии электронопритягивающих заместителей флуоресценция слабее, чем у производных C_6H_6. β-замещ. тиофены имеют одинаковую флуоресценцию с аналогичными производными C_6H_6. На флуоресценцию влияет pH р-ра и природа заместителя, особенно сильно усиливает флуоресценцию введение ацетаминных групп. 2 *г* 2,2'-теноина, 1 *г* мочевины и 7 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 8 час., добавляют воду, фильтруют, получают I, т. пл. 301—302° (из CH_3COOH). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 46766.

Л. Яновская

57469. Синтез 5,5-диметилгидантоина и его 1,3-дихлорпроизводного. Окада, Какутани, Огава (Okada Tokio, Kakutani Tutomu, Ogawa Masatuna), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, **15**, № 6, 294—298 (японск.)

Разработан промышленный способ синтеза 5,5-диметилгидантоина (I) из ацетона (II), $(NH_4)_2CO_3$ и NaCN или HCN. К 29 *г* II при охлаждении водой медленно добавляют 13,5 *г* HCN, перемешивают 1 час, добавляют за 30 мин. р-р 60 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 120 *мл* воды, нагревают при 60—75° 3 часа, получают I, выход 100%, т. пл. 171—172°. К смеси 29 *г* II, 68 *г* $(NH_4)_2CO_3$, 200 *мл* воды и 100 *мл* спирта добавляют за 15 мин. р-р 26,6 *г* NaCN в 100 *мл* воды, нагревают 3 часа при 65—70°, нейтрализуют, упаривают наполовину, извлекают смесью эфира с ацетоном (50 : 50) и после удаления р-рителей получают I, выход 88,7%. Из метилизобутилкетона аналогично получают 5-метил-5-изобутилгидантоин (III), выход 94,4%, т. пл. 144°. Через р-р 12,8 *г* I и 15,9 *г* Na_2CO_3 в 220 *мл* воды при 30° проводят ток Cl_2 со скоростью 1,5—2 *мл/сек*, получают 1,3-дихлор-5,5 диметилгидантоин, выход 91,8%, т. пл. 132—133°, из неочищ. I выход 71,5%. При хлорировании III получают 1,3-дихлор-5-метил-5-изобутилгидантон, выход 93,6%, т. пл. 76—79°.

Л. Яновская

57470. Исследование пиримидинов. Действие аминов и гидразина на этиловый эфир 2-метилмеркапто-4-метилпиримидинкарбоновой-5 кислоты. Цзи Юйфын, у Юань-лю (Pyrimidine research. The action of amines and hydrazine of ethyl 2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidine-5-carboxylate. Chi Yuoh-fong, Wu Yuan-liu), Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, **6**, № 5, 853—862 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 21497.

57471. Синтез полициклических мочевин. I. Синтез 7-, 8- и 11-членных циклических мочевин. Ивакура, Уно, Хаматани, II. Синтез 12- и 13-членных мочевин гидролизом нонаметилен- и декаметилендиизоцианатов. Ивакура, Уно, Судзуки, Фудзии. III. Синтез додекаметилен-, тетрадекаметилен- и гексадекаметилендиизоцианатов и их гидролиз с образованием 15-, 17- и 19-членных циклических мочевин. Ивакура, Уно. IV. Синтез ундекаметилен-, тридекаметилен- и пентадекаметилендиизоцианатов и их гидролиз с образованием 14-, 16- и 18-членных циклических мочевин. Ивакура, Уно (Iwakura Yoshio, Uno Keikichi, Hamatani Kenzo, Suzuki Ken, Fujii Kiyomi) Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 9, 1416—1420; № 10, 1504—1506, 1507—1510, 1511—1516 (японск.)

I. Из полиметилендиизоцианатов (ПМ) $OCN(CH_2)_nNCO$, где *n* = 4,5 и 8 при 2-часовом кипячении в 75%-ном водн. ацетоне получают полициклич. производные мочевины $\overline{NH(CH_2)_nNHCO}$ (ПО), где *n* = 4,5,8 (I, II, III) и образуются полимеры $[—NH(CH_2)_nNHCO—]_x$ (ПЛ) с теми же *n* (**IV**, **V**, **VI**). Указаны конц-ия ПМ в *моль/л*, ПО, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. в °С пикрата, ПЛ, выход ПЛ в %, т. пл. в °С ПЛ: 0,152, I, 86,3, 172—173, 162—164, **IV** 12, 350; 0,061, II, 10,9, 233—234, 163,5—164, **V**, 82,6, 268—273; 0,1, III, 0,88, 165, 165—166, **VI**, 97, 237—245. При постепенном введении ПМ (10—13 час.) в кипящий 50%-ный водн. р-р ацетона выходы II и III повышаются до 22 и 12%. Пиролиз IV при 240°/22 *мм* 3 часа привел к I, выход 75%, добавки MgO, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или MgF_2 не повышают выхода I, пиролиз VI при 280°/11 *мм* в течение 1 часа привел к III, выход 10%. Кислотный гидролиз I (кипячение с HCl, 1 : 2, 2 часа) и щел. гидролиз I (кипячение с 10%-ным NaOH, 4 часа) приводит к тетраметилендиамину, при 30-минутном гидролизе 40%-ной H_2SO_4 III дает октаметилендиамин. С ледяной уксусной к-той I дает продукт присоединения; пикрат, т. пл. 51°.

II. Аналогично описанному выше при гидролизе ПМ, где *n* = 9 (VII), в течение 4 час. получены ПЛ (*n* = 9), выход 88,4%, и ПО (*n* = 9), выход 5,3 и 28% в случае ведения р-ции по второму способу (добавлением изоцианата в кипящей водн. ацетон), т. пл. 177,5—178°, из ПМ, где *n* = 10 (**VIII**), получены ПЛ (*n* = 10), выход 92%, и ПО (*n* = 10), выход 6,6% (47% по второму способу), т. пл. 189—189,5°. 258 *г* этилового эфира себациновой к-ты (**IX** к-та) гидрируют в присутствии 30 *г* хромита меди при 250°, 200 *ат*, получают декаметиленгликоль (X), выход 78%, т. кип. 154—155°/5 *мм*, т. пл. 72—73°, 87 *г* **X**, 208 *г* 48%-ной HBr и 100 *г* конц. H_2SO_4 кипятят несколько часов, разгонкой выделяют декаметилендибромид (**XI**), выход 83%, т. кип. 128—130°/2,5 *мм*. 670 *г* **XI**, 900 *мл* спирта, 360 *г* KCN, 300 *мл* воды и 40 *г* KJ перемешивают 34 часа, разгонкой выделяют декаметилендинитрил (**XII**), выход 83%, т. кип. 169—173°/3,5 *мм*. 50,5 *г* **XII** и 105 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 8 час., получают декаметилендикарбоновую к-ту (**XIII**), выход 87%, т. пл. 122—124°, диэтиловый эфир (этанол, C_6H_6, *п*-толуолсульфокислота, кипячение с отгонкой), выход 93%, т. кип. 149—151°, т. пл. 15,5—16°. При нагревании 60 *г* диэфира с 31,5 *г* 85%-ного гидразингидрата в 160 *мл* спирта в течение 14 час. получен дигидразид **XIII** (**XIV**), выход 85%, т. пл. 184—185° (из 60%-ного сп.). 10 *г* **XIV**, 9 *г* конц. H_2SO_4 и 150 *мл* воды обрабатывают при 10° р-ром 11 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды 25 мин., перемешивают 10 мин, полученный диазид постепенно нагревают с C_6H_6 и получают **VII**, выход 55%, т. кип. 134°/0,54 *мм*. Аналогично вышеописанному приготовлены из этилового

эфира азелаиновой к-ты нонаметиленгликоль, выход 90%, т. кип. 138—140°/3,5 *мм*; нонаметилендибромид, выход 74%, т. кип. 156—158°/14 *мм*; нонаметилендинитрил, выход 61%, т. кип. 152,5—153,3°; нонаметилендикарбоновая к-та, выход 68%, т. пл. 111—111,5° (из воды); диэтиловый эфир, выход 96%, т. кип. 138—140°/1,5 *мм*; дигидразид, выход 95%, т. пл. 187,5—188,5° (из сп.); **VIII**, выход 33%, т. кип. 128°/2,5 *мм*. При смешении ацетонового р-ра **VII** или **VIII** с аминами при охлаждении наступает экзотермич. р-ция и образуются производные (ПР) общей ф-лы $RHNOCHN(CH_2)_n$-$NHCONHR$, где $n = 9$ (даны R, т. пл. в °C): H_2, 198,5—199,5; C_4H_9, 180—180,5; C_6H_5, 192—193; $RNHOCHN(CH_2)_{10}$-$NHCONHR$ (даны R, т. пл. в °C): H_2, 195—196; CH_3, 184—185; C_6H_5, 190—191.

III. Подобно описанному выше (см. сообщение I) получены из ПМ (n = 12, 14 или 16) соответствующие ПО (даны n, выход в % по 1-му и 2-му способам, т. пл. в °C): 12, 10,6 или 46, 202—204; 14, 12,5 или 46, 195—196; 16, 20,5 или 42, 180—180,5, одновременно образуются ПЛ (даны n, выход по 1-му и 2-му способу): 12, 81,4 или 50; 14, 87 или 39; 16, 77 или 47. Исходные ПМ получены по схеме, описанной в сообщении II. Смесь 279 *г* IX, 46 *г* спирта, 160 *г* диэтилового эфира **IX (XV)** и 30 *г* конц. HCl кипятят 4 часа, разгонкой выделяют моноэтиловый эфир **IX**, выход 39%, т. кип. 168—169°/3 *мм*, т. пл. 35—36°. Это же в-во с выходами 37—41% получают в тех же условиях из **IX** и спирта с конц. HCl; из XV с конц. HCl и водой; из **IX, XV** и ди-*н*-бутилового эфира IX со спиртом и конц. HCl. Аналогично из 2,55 моля $HOOC(CH_2)_7COOH$ и этанола (5 молей) с конц. HCl получен моноэтиловый эфир азелаиновой к-ты, выход 54%, т. кип. 150—153°/2,5 *мм*. По первому из описанных методов получен моноэтиловый эфир пробковой к-ты (**XVI**), выход 41%, т. кип. 175—177°/9 *мм*. Р-р 81 *г* **XVI** и 0,92 *г* Na в 200 *мл* безводн. CH_3OH подвергают электролизу (40—45°, напряжение 15—20 *в*, плотность тока 0,1 *а/см*^{2}), получают диэтиловый эфир додекаметилендикарбоновой к-ты, выход 61%, т. кип. 190°/3 *мм*. Аналогично получены диэтиловый эфир гексадекаметилендикарбоновой к-ты, выход 62%, т. кип. 180—190°/0,35 *мм*, и диэтиловый эфир тетрадекаметилендикарбоновой к-ты, выход 54%, т. кип. 165°/1 *мм*. Приготовлены (даны в-во, выход в %, т. кип. в °C или т. пл. в °C): дигидразид додекаметилендикарбоновой к-ты, 93, 187—188 (из 80%-ного сп.); дигидразид тетрадекаметилендикарбоновой к-ты, 92, 184—185 (из изоамилового спирта); дигидразид гексадекаметилендикарбоновой к-ты, 74, 176—178 (из сп.); ПМ (n = 12), 49, 168—169/3; ПМ (n = 14), 50, 175/0,59; **IX** (n = 16), 31, 185/0,33. Из ПМ р-цией с аминами, как описано в сообщение II, получены ПР (даны R, n, т. пл. в °C): H, 12, 185—186; CH_3, 12, 175—176; C_6H_5, 12, 185—186; H, 14, 186—187; CH_3, 14, 180,5—181; C_6H_5, 14, 186,5—187; H, 16, 179—179,5; CH_3, 16, 175—176; C_6H_6 16, 175—176.

IV. Совместным электролизом 57 *г* моноэтилового эфира азелаиновой к-ты с 294 *г* моноэтилового эфира адипиновой к-ты в р-ре 3 *г* Na в 600 *мл* CH_3OH (40—45°, 0,28 *а/см*^{2}) получен диэтиловый эфир ундекаметилендикарбоновой к-ты, выход 32%, т. кип. 161—162°/2 *мм*. Аналогично получены (даны исходные в-ва, мол. отношение их, конечный продукт, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $HOOC(CH_2)_8COOC_2H_5$ и $HOOC(CH_2)_5COOC_2H_5$ (**XVII**), 2 : 1, диэтиловый эфир тридекаметилендикарбоновой к-ты, 20, 152/0,23; $HOOC(CH_2)_{10}COOC_2H_5$ и **XVII**, 2:1, диэтиловый эфир пентадекаметилендикарбоновой к-ты, 21, 162/0,02, т. пл. 35,5°. Из полученных эфиров аналогично вышеописанному (см. сообщение I) приготовлены дегидразиды $H_2NNHCO(CH_2)_nCONHNH_2$ [даны время нагревания с гидразингидратом, n, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: 9, 11, 90, 188,5—189; 30, 13, 86, 185—187; 25, 15, 90, 184—185. Дигидразиды превращены в диизоцианаты $ONC(CH_2)_nNCO$ (ДИ) (см. также сообщение I) (даны n, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): 11, 42, 151—152/3; 13, 50, 155—160/0,4; 15, 56, 157—160/0,2. При обработке соответствующими аминами в ацетоне на холоду ДИ дают ПР (приведены n, R, т. пл. в °C): 11, H, 191,5—192; 11, C_4H_9, 178,5—179,5; 11, C_6H_5, 190—190,5; 13, H, 186—187; 13, CH_3, 175—176; 13, C_6H_5, 184,5—185,5; 15, H, 181—182; 15, CH_3, 170—172; 15, C_6H_5, 175—177. Диизоцианаты аналогично ранее описанному (см. сообщение I) при кипячении (4 часа) с 75%-ным ацетоном дают ПО и ПЛ; получены (даны n, выход в %, т. пл. в °C, выход полимера в %, т. пл. в °C): 11, 14, 5, 192—194, 82, 199—205; 13, 11, 2, 189—190, 88, 5, 189—195; 15, 20, 185—186, 78, 8, 180—186. На основании полученных в настоящей и прошлых работах данных обсуждена связь между кол-вом метиленовых групп и т-рой плавления цепных и циклич. соединений. Соединения с нечетным числом CH_2-групп плавятся, как правило, ниже, чем в-ва с четным числом CH_2-групп.

Л. Яновская

57472. Хиназолоны I. Синтез 3-(ω-диалкиламиноалкил)-хиназолонов-4. Цзи Юй-фын, Шао Го-сянь (Quinazolone. I. Synthesis of 3-(ω-dialkylamino-alkyl)-quinazolone-4. Chi Yuoh-fong, Shown Guo-chung.), Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, 6, № 5, 847—851 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 21496.

57473. Многочленные углеродные циклы XV. Хиноксалиновые производные циклононандиона-1,2. Бломкуист, Мейнуолд (Many-membered carbon rings. XV. Quinoxaline derivatives of 1,2-cyclononanedione. Blomquist A. T., Meinwald Yvonne C.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 6—8 (англ.)

Синтезированы 6-R-2,3-гептаметиленхиноксалины (**Iа** R = NO_2, **б** R = NH_2, **в** R = CN, **г** R = COOH, **д** R = $NHCOC_6H_4COOH$-*o*). В связи с предполагаемыми стерич. препятствиями во взаимном превращении несимметричных конформаций **I** сделаны попытки расщепления **Iб** с помощью (+)-камфор-10-сульфокислоты (**II**), **Iг** действием (+)-α-фенилэтиламина (**III**) и цинхонидина (**IV**), а **Iд** с помощью **IV** и хинина. Однако все эти попытки не увенчались успехом. На основании УФ-спектров **Iб** и **Iд** при различных pH (приведены кривые) обсуждается структура их молекул. Смесь циклононандиона-1,2 (**V**) и 4-нитрофенилендиамина-2,3 (по 0,25 моля) в 200 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 1 час, охлаждают до 70°, вливают в воду и отделяют **Iа**, выход 100%, т. пл. 109,5—110,5° (из сп.). Аналогично получают **I** (R = H), т. пл. 68,5—70° (из сп.). **Iа** восстанавливают в этилацетате (скелетным Ni, 20°) и при упаривании фильтрата получают **Iб**, выход 100%, т. пл. 171—172,5°; соль **Iб** с **II** (получают в этилацетате), т. разл. 172—180°. Диазораствор (из 2,41 *г* **Iб** в разб. HCl) прибавляют (0—5°, 2 часа) к суспензии 2 *г* $Cu_2(CN)_2$ и 2 *г* KCN в 10 *мл* воды, нагревают (70°, 3 часа), из осадка экстрагируют кипящим C_6H_6 **Iв**, выход небольшой, т. пл. 169—171° (из бал.-C_6H_{12} и сп.). 0,1 *г* **Iв** в смеси CH_3COOH-H_2SO_4-вода (по 2 *мл*) кипятят 12 час. и выделяют моногидрат **Iг**, т. пл. 238—240° (разл.; из сп.), который получают также аналогично **Iа** из **V** и 3,4-диаминобензойной к-ты, выход 50%; соль **Iг** и **III** (получают в ацетоне), т. пл. 156—158°, $[\alpha]D$ +23° (*c* 5; $CHCl_3$); соль **Iг** и **IV** (в спирте), т. пл. 232° (разл.), $[\alpha]D$ —47,5° (*c* 1; $CHCl_3$). Из **Iб** и фталевого ангидрида (по 0,02 моля) в 45 *мл* C_6H_6 (нагревание после экзотермич. р-ции 2 мин.) получают **Iд**, выход 100%, т. пл. 134—135° (из бзл.); моногидрат желтого цвета, т. пл. 131—135° (из 60%-ного сп.); соль **Iд** и **IV** (в ацетоне), т. пл. 140—142°, $[\alpha]D$ —79,1° (*c* 2,5; $CHCl_3$), +11,7° (*c* 2; сп.); соль **Iд** и хинина, т. пл. 188—189° (из

ацетона), $[\alpha]D$ —143° (*c* 1; $CHCl_3$), т. пл. 141—143° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —144° (*c* 2; $CHCl_3$). Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 11170. Б. Дубинин

57474. Синтез и биологическая активность некоторых 6-(замещенных)-тиопуринов. Скиннер, Хэм, Фицджералд, Эйкин, Шайв (Synthesis and biological activity of some 6-(substituted) thiopurines. Skinner Charles G., Ham Richard G., Fitzgerald David C., Jr, Eakin Robert E., Shive William), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1330—1332 (англ.)

Действием галоидных алкилов (ГА) на 6-меркаптопурин (I) синтезированы 6-алкилтиопурины (II), которые при биологич. испытании оказались эквивалентными или немного более активными, чем ранее полученные авторами (см. РЖХимБх, 1958, 6136) соответствующие 6-алкиламинопурины. 0,25 *г* I растворяют в 31 *мл* 0,049 н. NaOH (метод А); в случае малорастворимых ГА прибавляют спирт до образования 50%-ной смеси (метод Б), добавляют ГА (1 *экв*) и встряхивают до исчезновения органич. слоя (с высшими ГА требуется нагревание в автоклаве), продуванием воздуха отгоняют часть спирта и получают бесцветные **II**, желтый оттенок указывает на наличие **I**. В этом случае **II** кристаллизуют из разб. спирта при щел. pH. Перечисляются исходный ГА, метод, т-ра р-ции в °C, время в часах, выход II (алкил тот же, что и в ГА) в %, т. пл. в °C: 1-йодгексан, Б, 27, 15, 81, 77; 1-йодгептан, Б, 27, 15, 79, 79—81; 1-йодоктан, Б, 27, 68, 80, 78—80; 1-бромдекан, Б, 90, 9, 72, 84—85; 1-бромгексадекан, Б, 90, 12, 76, 101; 1-йод-2-метилпропан, А, 27, 17 (или 90, 12), 49, 199; 1-йод-3-метилбутан, А, 27, 5 (и ~ 100° 1 час), 50, 126—127; 2-йодэтилбензол, Б, 27, 8, 82, 159—160; 3-бромпропилбензол, Б, 27, 12, 68, 142—143; 5-бромпентилбензол, Б, 90, 17, 57, 98—100. Б. Дубинин

57475. Исследования в области производных триазола-1,2,3. II. Синтез соединений, родственных 1,2,3-триазолкарбоновым кислотам. III. Синтез амида 5-амино-1,2,3-триазолкарбоновой-4 кислоты. Ямада, Мидзогути, Аята (Yamada Shun'ichi Mizoguchi Tomishige, Ayata Akira), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 5, 452—455; 455—457 (японск.; рез. англ.)

II. Исходя из 1,2,3-триазолкарбоновой-4 к-ты (I) [синтезирована из NH_3 и пропаргиловой к-ты, выход 45,6%, т. пл. 220° (разл.)] по Курциусу через ее этиловый эфир (Iа) (из 5 *г* I, выход 2,4 *г*, т. пл. 117—118°), гидразид (Iб) [из 1,4 *г* Iа, выход 0,9 *г*, т. пл. 260° (разл.)] и этиловый эфир 1,2,3-триазолкарбаминовой-4 к-ты (из 3,9 *г* Iб, выход 2,5 *г*, т. пл. 138—140°) синтезирован 4-амино-1,2,3-триазол (II), т. пл. 142° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 178° (разл.). II получен также аналогичным путем, исходя из 1,2,3-триазолдикарбоновой-4,5 к-ты (III) [синтезирована из HN_3 и ацетилендикарбоновой к-ты, выход 76,5%, т. пл. 200° (разл.)] через ее диметиловый (IIIа) (т. пл. 133—134,5°), монометиловый эфир (IIIб) [т. пл. 152—153° (разл.)], моногидразид (т. пл. > 200° (разл.)) и бензиловый эфир 1,2,3-триазолкарбаминовой-4 к-ты (т. пл. 144—145°). Из **Iа** получен амид I [т. пл. 253—254° (разл.)], из **III** образуется 1-метилпроизводное **IIIа** (т. пл. 117—118°), а из **IIIб** получен моноамид **III**, т. пл. 247° (разл.).

III. При взаимодействии $H_2NCOCH_2C(ONH_2)=NH$ или $CNCH_2CONH_2$ с $C_6H_5N_3$ или $C_6H_5CH_2N_3$ получены соответственно амид 1-фенил-[т. пл. 170—171° (разл.)] и 1-бензил-5-амино-I (IV), т. пл. 233—234° (разл.). Дебензилирование **IV** действием Na в жидком NH_3 приводит к амиду 4-амино-I (V), т. пл. 226—227° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 188—189° (разл.). При взаимодействии **V** с $CO(NH_2)_2$ получен 8-азаксантин — 1H-триазоло-[4,5-d]-пиримидиндиол-5,7 (VI), т. пл. 280° (разл.). Приведен УФ-спектр VI. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8004. В. З.

57476. Ароматические диазо- и азосоединения. XXIII. Новые синтезы и реакции триазолобензолов. Мужик (Aromatische Diazo- und Azoverbindungen XXIII. Neue Synthesen und Reaktionen von Triazolobenzolen. Mužík F.), Collect. czechosl. chem. commun., 1958, **23**, № 2, 291—305 (нем., рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 11348.

57477. Поведение псевдонитролов по отношению к азотистоводородной кислоте. Маффеи, Беттинетти (Comportamento degli pseudonitroli con l'acido azotidrico. Maffei Silvio, Bettinetti Gian Franco), Ann. chimica, 1957, **47**, № 11, 1286—1292 (итал.)

При р-ции HN_3 (I) с псевдонитролами образуются гем-нитроазидопроизводные, которые гидролизуются с образованием кетонов, N_2O и N_2. К 0,01 моля $(CH_3)_2C(NO_2)NO$ (II) и 0,02 моля (+10% избытка) NaN_3 при 20° добавляют 50 *мл* лед. CH_3COOH, при этом образуется 0,2% ацетона и небольшое кол-во $(CH_3)_2C(NO_2)N_2$ (III) (выделен перегонкой смеси с водяным паром). При проведении р-ции в водн. CH_3COOH и повышении т-ры в результате гидролиза III образуются значительные кол-ва ацетона и N_2O. Наилучший выход III получается при осуществлении р-ции в $CHCl_3$. К 0,2 моля II в 290 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,4 моля (+10% избытка) лед. CH_3COOH и затем при 5—6° в течение 2 час. вводят 0,4 моля (+10% избытка) NaN_3, перемешивают до обесцвечивания р-ра, промывают водой и содой при 0°, упаривают в вакууме, получают 10 *г* **III**, т. кип. 44—45°/0,2 *мм*. Смесь 5,2 *г* III и 80 *мл* ацетона, насыщ. $HC\equiv CH$, нагревают 135 час. при 70° в закрытом сосуде, выделяют 1,8 *г* 1-(2'-нитроизопропил)-триазола-1,2,3, т. пл. 45° (из эф.). 2 *г* III и 3 *г* толана нагревают 40 час. при 95°, извлекают конц. HCl и разбавляют водой, получают 1,4 *г* 1-(2'-нитроизопропил)-4,5-дифенилтриазола-1,2,3, т. пл. 134° (из сп.). Аналогично вышеописанному при р-ции I с $CH_2(CH_2)_4C(NO_2)NO$ и $(C_6H_5CH_2)_2C(NO_2)NO$ в $CHCl_3$ (т-ра р-ции соответственно 25 и 40—60°) получают соответствующие нитроазиды, не выделенные в чистом виде. В этих случаях (особенно в CH_3COOH) гидролиз проходит более заметно, чем для **III**. Обсужден механизм р-ции I с нитрозосоединениями. С. Завьялов

57478. Синтезы в пирролизидиновом и индолизидиновом рядах. Сейверт, Джёкич (Synthesen in der Pyrrolizidin- und Indolizidin-Reihe. Seiwerth R., Djokić S.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 3-4, 403—407 (нем., рез. сербо-хорв.)

Бромированием 4-(тетрагидрофурил-2)-масляной (I) и 5-(тетрагидрофурил-2)-валериановой-(II) к-т и обработкой продуктов р-ром HBr в CH_3OH получены метиловые эфиры 1,4,7-трибромгептан-(III) и 1,4,8-трибромоктан-(IV)-карбоновых к-т, циклизованные действием метанольного р-ра NH_3 в метиловые эфиры пирролизидинкарбоновой-3 (V) и индолизидинкарбоновой-5 (VI) к-т, восстановленные $LiAlH_4$ в 3-оксиметилпирролизидин (VII) и 5-оксиметилиндолизидин (VIII). 12,7 *г* I, 1,26 *г* красного P и 32 *г* Br_2 нагревают 4 часа при 100°, отгоняют Br_2 и извлекают эфиром 23,6 *г* продукта, 10 *г* которого растворяют в 25 *мл* CH_3OH, р-р насыщают при охлаждении HBr и получают **III**, выход 56,5%. Р-р 6,7 *г* **III** в 50 *мл* CH_3OH насыщают при 0° NH_3, нагревают 4 часа при 130°, отгоняют р-ритель и получают **V**, выход 45%, т. кип. 111—112°/14 *мм*, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 120—125° (из абс. сп.). К 0,75 *г* $LiAlH_4$ в 25 *мл* эфира приливают по каплям 1,7 *г* **V** в 30 *мл* эфира, кипятят 2 часа и выделяют **VII**, выход 31,5%, т. кип. 76—80°/16 *мм*, ХГ, т. возг. 100—120°/14 *мм*. Аналогично из **II** получают **IV**, выход 70%; **VI**, выход 32%, т. кип. 125—126°/14 *мм*, ХГ, т. пл. 117—120°; **VIII**, выход 35%,

т. кип. 109—114°/16 *мм*, ХГ, т. возг. 204—215°/14 *мм*. Л. Щукина

57479. **1,5-диарилпирролидиндионы-2,3. VIII. Синтез и доказательство строения. М е й е р, В о н** (1,5-diaryl-2,3-pyrrolidinediones. VIII. Synthesis and structure proof. M e y e r W a l t e r L., V a u g h a n W y m a n R.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1554—1560 (англ.)

Попытки ввести СО-группу в положение 3 1-фенилпирролидинона-2 (**I**, **II** пирролидинон-2) путем гидролиза 1-фенил-3-оксимино-**II** (**III**) окончились неудачей. Не удалось также прогидролизовать 1,5-дифенил-3-оксимино-**II** (**IV**). Гидрированием **IV** превращен в 1,5-дифенил-3-амино-**II** (**V**), затем действием HNO_2 превращен в 1,5-дифенил-3-окси-**II** (**VI**) и **VI** окислен в 1,5-дифенилпирролидиндион-2,3 (**VII**). Последний по свойствам можно легко отличить от соединения, которому ранее приписывалось строение **VII**, но в действительности оказалось 5-фенил-3-анилино-(5Н)-фураноном-2 (см. сообщение VII, РЖХим, 1958, 1299). 1 моль γ-бутиролактона и 165 *мл* анилина кипятят 3 дня с отгонкой воды (95% рассчитанного кол-ва) и получают **I**, выход 85%, т. кип. 195—200°/21 *мм*, т. пл. 68—69° (из петр. эф. или этилацетата). К 100 *мл* безводн. толуола, содержащего 0,1 *г-атома* измельченного Na, медленно прибавляют в токе N_2 при ~ 0° 0,1 моля **I** и 18 *мл* $HCOOC_2H_5$ в 50 *мл* толуола, перемешивают 12 час. при ~ 20°, образовавшуюся желатинообразную суспензию выливают на смесь льда и 5%-ной HCl и выделяют 1-фенил-3-оксиметилен-**II** (**VIII**) в виде не поддающегося очистке масла. При нагревании с $(CH_3CO)_2O$ (~ 100°, 1,5 часа) **VIII дает ацетат**, т. пл. 162—162,5° (из CH_3OH). При действии C_6H_5COCl на **VIII** в пиридине (~100°, 30 мин.) получают бензоильное производное, выход 12% (в пересчете на **I**), т. пл. 183—183,5° (из сп.). К образующейся при синтезе **VIII** желатинообразной суспензии (см. выше) прибавляют 0,1 моля $C_5H_{11}ONO$ в толуоле, перемешивают еще 4 часа, выливают на лед, толуольный слой извлекают 5%-ным NaOH и из объединенных водн. р-ров выделяют **III**, выход 8,4%, т. пл. 210,5—212° (разл.; из сп.). **III** можно получить также действием $NaNO_2$ на щел. р-р **VIII** с последующим подкислением. К 0,79 моля $NaBH_4$ в 0,5 *л* спирта приливают р-р 0,5 моля $C_6H_5COCH_2CH_2COOH$ в 0,5 *л* спирта, перемешивают 3 часа при ~ 20°, подкисляют и выделяют γ-фенил-γ-бутиролактон, выход 84%, т. кип. 106—113°/0,5 *мм*, т. пл. 34—36°. Из последнего в условиях, указанных выше при синтезе **I**, получают 1,5-дифенил-**II** (**IX**), выход 52%, т. пл. 110—112° (из этилацетата или *изо*-C_3H_7OH). К кипящему р-ру C_2H_5ONa (из 0,739 *г-атома* Na и 800 *мл* абс. спирта) прибавляют 0,61 моля $HONH_2 \cdot HCl$, кипятят 20 мин. и прибавляют 0,122 моля 1,5-дифенил-3-анилино-(5Н)-пирролона-2 (**X**) (см. РЖХим, 1956, 71546), кипятят 18 час. и из фильтрата выделяют **IV**, выход 82,9%, т. пл. 230—231° (разл.; из сп.; капилляр опущен в прибор при 200°, скорость подъема т-ры 3° в 1 мин.). **IV** можно получить также действием $HCOOC_2H_5$ на **IX** аналогично указанному при синтезе **VIII**, но в C_6H_6 с применением NaH (55—60°, 24 часа), с последующей обработкой реакционной смеси C_4H_9ONO, выход 4,5%; ацетильное производное **IV**, т. пл. 190—192° (разл.; из сп.; скорость подъема т-ры 8° в 1 мин.). 7,5 моля **IV** гидрируют в 100 *мл* лед. CH_3COOH над 100 *мг* PtO_2 (~ 3 *ат*, 3 дня), выход **V** 85%, т. пл. 140,5—142° (из этилацетата-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 243—245° (разл.; из HCl-к-ты). 2 ммоля **V** в 50 *мл* $CHCl_3$ охлаждают твердой CO_2 с ацетоном, прибавляют NOCl в $CHCl_3$ до появления желтой окраски, через 4 часа упаривают, остаток растворяют в C_6H_6 и после хроматографирования получают 1,5-дифенил-3-хлор-**II** (**XI**), выход 48%, т. пл. 102,5—103,5° (из CCl_4-петр. эф.). 0,81 ммоля неочищ. **XI** гидрируют в 50 *мл* абс. спирта, содержащего 0,82 ммоля KOH, над 1 *г* $Pd/CaCO_3$ (~20°, 1 *ат*, 6 час.) и получают **IX**, выход 94% (неочищ.). 7,9 ммоля **V** растворяют в 1 н. HCl, взятой с небольшим избытком, разбавляют до 300 *мл* и к фильтрату прибавляют за 3 дня 9,4 ммоля $NaNO_2$ в 50 *мл* воды. Через 2 дня отделяют **VI**, выход 80—100%, т. пл. 148—150° (из *изо*-C_3H_7OH-воды); бензоильное производное получено действием C_6H_5COCl на **VI** в пиридине, т. пл. 188—189° (из CH_3OH). Синтезированное ранее (РЖХим, 1958, 14471) соединение, которому приписано строение **VI**, плавится на 50° выше и имеет сходный, но не идентичный ИК-спектр. Возможно, что **VI** и указанное соединение являются эпимерами. 4 ммоля **VI** в 20 *мл* C_6H_6 взбалтывают 24 часа с 3 ммолями CrO_3 в 30 *мл* воды, содержащей 2 *мл* H_2SO_4 и 2 *мл* CH_3COOH. Из бензольного р-ра выделяют **VII**, который не удается очистить. Для характеристики **VII** действием анилина в спирт. р-ре превращен в **X**. **VII** синтезирован также декарбоксилированием 1,5-дифенил-4-карбэтоксипирролидиндиона-2,3 : 3,1 ммоля последнего нагревают с 80 *мл* $C_6H_5NO_2$ до начала выделения газа и затем еще 12 мин. и выделяют из р-ра **VII**, выход 65%, т. пл. 162—163° (из толуола). 3 ммоля **X** нагревают (~100°, 4 часа) с 10 *мл* $HOCH_2CH_2OH$, содержащего 0,3 *мл* CH_3SO_3H, и получают 1,5-дифенил-3-этилендиокси-**II**, выход 90%, т. пл. 145—146° (из сп.). К 6,1 ммоля **X** в 50 *мл* горячей CH_3COOH приливают за 20 мин. р-р 7,2 ммоля $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, нагревают еще 10 мин. и через 2 часа охлаждают; выход N-нитрозопроизводного **X** (**XII**) 18%, т. пл. 271—272° (разл.; из CH_3COOH). Приведены частоты в ИК-спектрах **IV**, **VII**, **VIII** и **XII**. Г. Браз

57480. **1,5-диарилпирролидиндионы-2,3. IX. Пересмотр строения. М е й е р, В о н** (1,5-diaryl-2,3-pyrrolidinediones. IX. Reassignment of structure. **M e y e r W a l t e r L., V a u g h a n W y m a n R.**), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1560—1565 (англ.)

После того, как было установлено, что продукт конденсации (ПК) $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$ с $CH_3COCOOH$ не является 1,5-дифенилпирролидиндионом-2,3 (**I** пирролидиндион-2,3) (см. пред. реф.) повторное изучение свойств и ИК-спектра ПК привело к выводу, что он является замещ. фураноном-2 $\overline{ArCHCH{=}C(NHAr')COO}$ (**II** $Ar = Ar' = C_6H_5$) (**IIa**). Действительно, при действии HNO_2 **IIa** превращается в N-нитрозопроизводное (**III**), что подтверждает сделанное предположение. Однако гидрирование **IIa** вместо ожидаемого α-анилино-γ-фенил-γ-бутиролактона (**IV**, **V** γ-бутиролактон), по-видимому, в результате гидрогенолиза промежуточно образовавшегося **IV**, привело к $C_6H_5CH_2CH_2CH(NHC_6H_5)COOH$ (**VI**). **IV**, синтезированный восстановлением $C_6H_5COCH_2CH(NHC_6H_5)COOH$ (**VII**), с последующей лактонизацией образовавшейся γ-оксикислоты, при гидрировании также дал **VI**. Как оказалось, ИК-спектр **IV** очень близок к ИК-спектру дигидропроизводного (**VIII**), полученного гидрированием соединения (А), ошибочно описанного ранее как 1,5-дианизил-**I**. Из-за неправильно приписанной А структуры **VIII** было принято (РЖХим, 1954, 18053) за 3-окси-1,5-дианизилпирролидинон-2. Еще большее сходство, чем с **IV**, обнаружилось у ИК-спектра **VIII** с ИК-спектром α-(*п*-анизиламино)-γ-фенил-**V** (**IX**). В связи с этим *п*-$CH_3OC_6H_4CH(OH)CH_2CH(NHC_6H_4OCH_3$-*п*$)COOH$ (**X**) в виде бензоильного производного была превращена в лактон. Полученное соединение оказалось идентичным бензоильному производному **VIII** (**VIIIa**). Тем самым установлено, что **VIII** имеет строение α-(*п*-анизиламино)-γ-(*п*-анизил)-**V**. Следовательно, А представляет собой ненасыщ. α-амино-γ-лактон, содержащий одну C=C-связь. На основании свойств и изучения ИК-спектра А придано строение **II** ($Ar = Ar' = $ *п*-$CH_3OC_6H_4$) (**IIб**). Сходство

методов получения, хим. свойств и ИК-спектров всех полученных ранее, не содержащих других заместителей в кольце «1,5-диарил-I» (исключение составляют 1,5-дифенил-I, описанный в сообщении VIII, см. пред. реф., и I с заместителями иного типа), приводит к выводу, что эти соединения в действительности являются арилзамещ. II. Таутомерное превращение II в ArCH==CHC(=NAr′)COOH (XI) (см. вторую ссылку) является одним из случаев лактоенондной кольчато-цепной таутомерии. Из рассмотрения ИК-спектра XI с учетом их электропроводности следует, что XI нормально существуют в виде биполярного иона ArCH=CHC(==N+HAr′)COO−; последний способен быстро превращаться в II. Обсуждается возможный механизм декарбоксилирования II и XI. Для получения IIa анилин конденсируют с $C_6H_5CH{=}CHCOCOOH$ (XII) по описанному ранее методу (РЖХим, 1954, 12709). При применении в качестве р-рителя CH_3COOH нет надобности выделять XII из ее соли. Na-соль XII растворяют в миним. кол-ве лед. CH_3COOH, прибавляют при т-ре ~20° 1 *экв* анилина в CH_3COOH и через 30 мин. отфильтровывают IIa, выход 70%, т. пл. 160,5—161° (разл.). 1,07 ммоля IIa восстанавливают в 40 *мл* абс. спирта над 5%-ным Pd/C(~25°, 1 час) и получают VI, выход 79%, т. пл. 181—185° (разл.; скорость подъема т-ры 5° в 1 мин., из сп.). Действием р-ра HCl в CH_3OH на VI получают хлоргидрат метилового эфира VI, т. пл. 157—159°. Для доказательства строения VI синтезирована кипячением 6,1 ммоля $C_6H_5CH_2CH_2CHBrCOOH$ с 2 *г* анилина (2 дня), выход 71%. VI идентична к-те, полученной гидрированием XI(Ar = Ar′ = C_6H_5). К 1,2 ммоля IIa в 7 *мл* горячей лед. CH_3COOH постепенно прибавляют 100 *мг* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды; выход III 45%, т. пл. 216—216,5° (из CH_3COOH). К 2,4 ммоля VII в 20 *мл* 5%-ного $NaHCO_3$ прибавляют 200 *мг* $NaBH_4$ в 5 *мл* воды, через 12 час. подкисляют и нагревают 3 часа при т-ре ~100°. Выход IV 65%, т. пл. 128—129° (из сп.). 1,02 моля IV гидрируют, как указано для IIa; выход VI 77%. В 10 *мл* воды, содержащей 1 *г* Na_2CO_3, растворяют 5,7 ммоля $C_6H_5COCH{=}CHCOOH$ и 8,1 моля *п*-анизидина и через 16 час. выделяют $C_6H_5COCH_2CH(NHC_6H_4OCH_3$-*п*)COOH (XIII), выход 77%, т. пл. 134—135° (разл.; из бзл.), XIII восстанавливают $NaBH_4$ аналогично VII, выход IX 21%, т. пл. 147—148° (из сп.). Присоединением *п*-анизидина к *п*-$CH_3OC_6H_4COCH{=}$=CHCOOH аналогично XIII синтезируют *п*-$CH_3OC_6H_4COCH_2CH(NHC_6H_4OCH_3$-*п*)COOH (XIV), выход колич., т. пл. 144,5—145° (из бзл.). К р-ру 3 ммолей XIV в 20 *мл* воды, содержащей 0,5 *г* Na_2CO_3, прибавляют 13 ммолей $NaBH_4$, через 12 час. подкисляют CH_3COOH и выделяют X. Так как превратить X в VIII не удалось, X обработали C_6H_5COCl в пиридине и после нагревания в течение нескольких минут получили VIIIa, т. пл. 164,5—165,5° (из сп.). Приведены частоты в ИК-спектре 1,5-дифенил-3-бензилиден-I. Г. Браз

57481. 1,5-диарилпирролидиндионы-2,3. X. Производные с фенилгидразином. Мейер, Вон (1,5-diaryl-2,3-pyrrolidinediones. X. Phenylhydrazine derivatives. Meyer Walter L., Vaughan Wyman R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1565—1567 (англ.)

Так как 5-фенил-3-анилино-(5H)-фуранону-2 (I) раньше приписывалось неправильное строение (см. пред. реф.), пересмотрено строение соединений (А, Б, В), получаемых действием $C_6H_5NHNH_2$ (II) на I. По аналогии с I, обратимо изомеризующихся в $C_6H_5CH{=}$=CHC(=NC_6H_5)COOH, изомерным формам А приписано строение $C_6H_5CH{=}CHC(=NNHC_6H_5)COOH$ и $C_6H_5CHCH_2C(=NNHC_6H_5)COO$. Соединение Б получено также действием II на анилид бензилиденпировиноградной к-ты (III), из II и 1,5-дифенилпирролидиндиона-2,3 (IV) в условиях, обычно применяемых для получения фенилгидразонов (ФГ) и, кроме того, из II и 1,5-дифенил-3-анилино-(5H)-пирролона-2 (V). При взаимодействии II с III в кислой среде вместо Б получается анилид 1,5-дифенил- Δ^2-пиразолинкарбоновой-3 к-ты (VI), образующийся, по-видимому, в результате изомеризации не выделенного промежуточного продукта этой р-ции, которому приписано строение $C_6H_5CH{=}CHC(=NNHC_6H_5)CONHC_6H_5$ (VII). Из сопоставления различных способов получения Б сделан вывод, что Б представляет собой 3-ФГ IV (IVa), находящийся в обратимом равновесии со своей менее стойкой таутомерной формой VII. Для обозначения этого нового типа таутомерии предложен термин «лактам-енамидная таутомерия». Из двух предложенных ранее ф-л строения В (Bodforss S., Liebigs. Ann. Chem., 1927, 455, 41; РЖХим, 1956, 71547) в настоящее время нельзя сделать выбора. Нагреванием V с II в условиях, описанных Бодфорсом (см. ссылку выше), получают IVa, т. пл. 128—131° (из сп.), в виде моноэтанолята. Сольватный спирт можно удалить нагреванием в ксилоле. К 0,2 ммоля IV в 4 *мл* спирта прибавляют 3 капли CH_3COOH и 5 капель II, нагревают 30 сек. при ~100° и через 6 час. отделяют IVa. 0,2 ммоля III в 4 *мл* спирта нагревают с II и CH_3COOH, как указано выше при получении IVa из IV, через 6 час. приливают воду и выделившееся масло кристаллизуются из спирта. Получают VI, т. пл. 197—198°. 0,725 ммоля III в 20 *мл* абс. спирта кипятят ~12 час. с 1,12 ммоля $HONH_2 \cdot HCl$ и выделяют из р-ра оксим III (IIIa), выход 70% (неочищ.), т. пл. 203,5—204,5° (разл.; из сп.). Действием на IIIa $(CH_3CO)_2O$ в CH_3COOH получают ацетат IIIa, т. пл. 144—144,5° (из сп.); 3-оксим IV, т. пл. 229—230° (разл.); его ацетат, т. пл. 190—192° (разл.). Г. Браз

57482. Новый метод синтеза индолов, замещенных в бензольном ядре. Терентьев А. П., Преображенская М. Н., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 302—305

Замещенные в бензольном ядре индолы могут быть получены введением заместителей в бензольное ядро индолинов и их дегидрированием в индолы. Нитрованием 1-метилиндолина смесью конц. HNO_3 и H_2SO_4 при 3° получено с колич. выходом в-во, являющееся, вероятно, 6-нитро-1-метилиндолином (I), т. пл. 49,5—50,5° (из водн. CH_3OH), восстановленное $SnCl_2$ и HCl в 6-амино-1-метилиндолин (т. кип. 143—144°/6 *мм*, т. пл. 42—43°; бензоильное производное (БП), т. пл. 149,3—149,6° (из сп.); хлоргидрат БП, т. пл. 255,5—256,5° (из сп.)], превращенный в 6-фталимино-1-метилиндолин (II), выход колич., т. пл. 160—162° (из сп.). I дегидрирован кипячением 7 час. с хлоранилом в ксилоле в 6-нитро-1-метилиндол (III), выход 90%, т. пл. 76,5—78,5° (из петр. эф.), восстановленный $N_2H_4 \cdot H_2O$ в присутствии скелетного Ni в 6-амино-1-метилиндол, выход 78%, т. кип. 156°/3 *мм*; БП, т. пл. 159,5—160,5° (из сп., бзн. и ксилола); пикрат БП, т. пл. 151—152° (из бзл.). Кипячением (5 час.) с коричной к-той и Pd-черные в ксилоле в токе CO_2 II дегидрирован в 6-фталимино-1-метилиндол, выход 63%, т. пл. 189—190° (из бзл.-сп.). При окислении III в уксуснокислом р-ре CrO_3 получен 6-нитро-1-метилизатин, т. пл. 180—180,5° (из бзл.); фенилгидразон, т. пл. 225—226° (из CH_3COOH). Л. Щукина

57483. Влияние индукционного эффекта на алкилирование производных тетрахлоризоиндолина. Розен, Тухи, Шабика (Tetrachloroisoindolines and related systems. Alkylation reactions and inductive effects. Rosen William E., Toohey Virginia P., Shabica Anthony C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3167—3174 (англ.)

Алкилирование 2-метилизоиндолина (I) с помощью CH_3Cl (II), CH_3Br (III), CH_3J (IV), $BrCH_2CH_2Br$ (V) и $[(CH_3)_3N + CH_2CH_2Br]Br^-$ (VI) протекает легче, чем ал-

килирование 2-(2'-диметиламиноэтил)-изоиндолина (VII), 4,5,6,7-тетрахлор-2-метилизоиндолина (VIII) и 4,5,6,7-тетрахлор-2-(2'-диметиламиноэтил) -изоиндолина (IX), что объяснено авторами индукционным эффектом Cl и аммонийного азота боковой цепи и подтверждено тем, что значения р*Ka* кольцевого N уменьшаются в ряду I (7,7), VIII (4,8), **VII** (4,1), **IX** (2,9). При 15-минутном кипячении I с избытком **IV** в $CHCl_3$ образуется йодметилат (ИМ) I, т. пл. 253—255° (разл.); аналогично при пропускании II через кипящей р-р I в $CHCl_3$ получен хлорметилат (ХМ) I, т. пл. 206—209°. II алкилирует VIII при кипячении в $HCON(CH_3)_2$, выход ХМ VIII 90,4%, т. пл. 315—317° (из CH_3OH-этилацетата); **III** и IV алкилируют VIII в кипящем $CHCl_3$, давая соответветственно бромметилат (БМ) **VIII**, т. пл. 309—310° (разл.), и ИМ VIII, т. пл. 242—250° (разл.). **V** алкилирует I при 100° (15 мин.), образуя бромистый 2-(2'-бромэтил)-2-метилизоиндолиний, выход 69%, т. пл. 219—220° (разл.), в то время как **V** алкилирует **VIII** лишь при 135° (30 мин.), давая смесь бромистого 2-(2'-бромэтил)-4,5,6,7-тетрахлор-2-метилизоиндолиния (**X**), выход 25,5%, и ди-БМ 1,2-ди-(4,5,6,7-тетрахлоризоиндолинил-2)-этана, выход 7,7%, т. пл. 274—289° (разл.; из сп.). При пропускании $(CH_3)_3N$ в кипящий **X** в $HCON(CH_3)_2$ образуется $(CH_3)_4NBr$ с выходом 83% за счет деметилирования X. I, в отличие от **VIII**, алкилируется при кипячении с $(ClCH_2)_2$, образуя с небольшим выходом ХМ 2-(2'-хлорэтил)-изоиндолина. В отличие от I, при алкилировании **VII** с помощью **II** в кипящем $CHCl_3$ практически не получается ди-ХМ **VII**, а если р-цию проводить в $HCON(CH_3)_2$ (100°; 45 мин.), то образуется ди-ХМ **VII**, выход 53%, т. пл. 223—225° (из *н*-бутанола-ацетона), наряду с хлористым триметил-(изоиндолинил-2'-этил)-аммонием. В этих же условиях (100°) **IX** при пропускании **II** не образует ди-ХМ; выделен лишь хлористый триметил (4,5,6,7-тетрахлоризоиндолинил-2'-этил)-аммоний (RCl), выход 98%, т. пл. 265—267° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH), и лишь при нагревании **IX** с **II** в р-ре $HCON(CH_3)_2$ в бомбе (90—100°) получается ди-ХМ **IX**, выход 86,7%. При действии IV на IX (кипячение в $HCON(CH_3)_2$ 2 часа) получен ди-ИМ IX, выход 93,5%, т. пл. 241—243° (разл.; из ацетона); из **III** и **IX** получен ди-БМ **IX**, т. пл. 246—247° (разл.). **VIII** (2 *г*) при алкилировании с помощью VI в $HCON(CH_3)_2$ (153°, 3 часа) превращается в смесь 0,75 *г* БМ **VIII** и 0,05 *г* RBr, т. пл. 252—255° (разл.; из CH_3OH). **VIII** (0,01 моля) с бромгидратом (БГ) $(CH_3)_2NCH_2CH_2Br$ (**XI**) (0,02 моля) в присутствии 0,011 моля CH_3COONa дает небольшое кол-во бромистого 4,5,6,7-тетрахлор-2-метил-2-(2'-диметиламиноэтил)-изоиндолиния (**XII**), т. пл. 255—265° (разл.). XI алкилирует VIII в $HCON(CH_3)_2$ (100°, 3 часа), образуя смесь БГ бромистого 4,5,6,7-тетрахлор-2-метил-2-(2'-диметиламиноэтил)-изоиндолиния (**XIII**), выход 10%, т. пл. 256—264° (разл.; из CH_3OH) и БГ **VIII**, выход 53,5%, т. пл. 305—308° (разл.; из CH_3OH). Преимущественное образование БГ **VIII** при действии **XI** на VIII, а также деметилирование X с $(CH_3)_3N$ отнесены за счет наличия атома брома в β-положении у **X** и **XI**. При алкилировании **VIII** эфиром $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получается лишь дихлоргидрат 1,1,4,4-тетраметилпиперазина, а **VIII** остается неизмененным. На основании того, что RBr существует в виде моногидрата, а **XII** безводен, выдвинуто предположение, что гидратация протекает в бо́льшей степени за счет аммонийного азота боковой цепи, чем четвертичного кольцевого N изоиндолиновой системы. Строение RCl, RBr, ди-БМ **IX** и **XIII** подтверждено превращением RCl в RBr, а также превращением ди-БМ **IX** и RBr друг в друга и образованием ди-БМ **IX** из **XIII**. **VII** [т. кип. 72—75°/0,06 *мм* т. пл. 19,5—21,7°, $n^{23}D$ 1,5276; ди-ИМ VII, т. пл. 243—245° (разл.; из сп.)] получен с выходом 97,5% восстановлением N-(2-диметиламиноэтил)-фталимида (**XIV**) с помощью $LiAlH_4$. Аналогично получены **VIII** [выход 43%, т. пл. 159—162° (из ацетона)] из N-метил-3,4,5,6-тетрахлорфталимида (**XV**), а также **IX** [т. пл. 71,5—73° (из ацетона); ди-ИМ, т. пл. 241—243° (разл.; из CH_3OH)] из N-(2-диметиламиноэтил)-3,4,5,6-тетрахлорфталимида (**XVI**), т. пл. 183—186° (из хлф.); моно-ИМ, т. пл. 303—304° (разл.). Приведены ИК- и УФ-спектры **XVI**, УФ-спектры **VII**, ди-ХМ **VII**, ди-ИМ **VII**, ди-ИМ **IX** и ИК-спектры **XIII**, **XIV**, **XV**, БГ **VIII** и моно-ИМ **XVI**. В. Дашунин

57484. Исчерпывающее метилирование ***цис-*** **и** ***транс-*** **гексагидрокарбазолов. Часть IX.** Масамунэ (The exhaustive methylation of *cis*-and *trans*-hexahydrocarbazoles. Part IX. Masamune Tadashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 5, 491—495 (англ.)

Показано, что исчерпывающее метилирование *цис*-1,2,3,4,4a,9a-гексагидрокарбазола (I) и N-метил-I (II) приводит к 1-(*о*-диметиламинофенил)-циклогексену (III), строение которого доказано хим. р-циями и УФ-спектром. В аналогичных условиях из *транс*-изомера I (IV) и N-метил-IV (V) получают III (50%) и II (25%). Последний образуется, вероятно, из III, в результате элиминирования CH_3OH, сопровождаемого пространственной перегруппировкой. Смесь 10 *г* I, 8,5 *г* CH_3J и 40 *мл* спирта нагревают (~100°, 6 час.), упаривают в вакууме, остаток взбалтывают 30 мин. со 100 *мл* эфира, 50 *мл* воды и 20 *мл* 6 н. KOH, декантируют эфирный слой и осадок, выделенный из щел. р-ра, нагревают 1,5 часа с ацетоном, получают 3,3 *г* йодметилата II (VI), т. пл. 196—198°. Эфирный р-р размешивают 5 час. с 3,5 *г* C_6H_5COCl и 1 н. NaOH, отделяют от щел. слоя, обрабатывают 1 н. HCl и упаривают, получают N-бензоил-I, выход 4,2 *г* (неочищ.), т. пл. 103—105° (из сп.). Кислый водн. р-р подщелачивают и извлекают эфиром 3 *г* II; пикрат, т. пл. 144—145°. Аналогично из 2,3 *г* IV получают 1,8 *г* йодметилата V (VII), т. пл. 233—234°, 0,8 *г* N-бензоил-IV, т. пл. 130—132° (из спл.), и 0,4 *г* V, т. пл. 59—61°; пикрат, т. пл. 122—124° (из сп.). Смесь 3 *г* II и 3 *г* CH_3J оставляют на ~12 час. при ~20°, получают 3,3 *г* VI. Аналогично из V получают VII, выход ~ 100%. Р-р 3,5 *г* VI в теплой смеси 30 *мл* воды и 5 *мл* спирта размешивают 5 час. в темноте с влажной Ag_2O (из 2 *г* $AgNO_3$), фильтрат упаривают в вакууме (вначале при ~60°) и остаток разлагают перегонкой при 140—150°; получают III, выход 70%, т. кип. 144—145°/12 *мм*; пикрат, т. пл. 165—167° (из сп.). Смесь 5,5 *г* III и 17 *г* CH_3J кипятят 30 мин., отделяют 0,3 *г* аддукта 1-(*о*-монометиламинофенил)-циклогексена с CH_3J, фильтрат кипятят 60 час., отделяя каждые 6 час. осадок йодметилата III (VIII), выход 2,3 *г*, т. разл. 195—196°. Р-р 0,45 *г* III в 20 *мл* CH_3OH гидрируют над 0,5 *г* 10%-ного Pd/C, получают 0,35 *г* 2-циклогексилдиметиланилина; пикрат, т. пл. 185—187° (из сп.). Р-р 2 *г* VIII в 30 *мл* теплой воды размешивают 45 мин. с AgCl (из 10 *г* $AgNO_3$), к фильтрату прибавляют за 6 час. при размешивании 200 *г* 5%-ной амальгамы Na и извлекают эфиром 0,55 *г* 1-фенилциклогексена (IX), т. кип. 134—136°/22 *мм*. Строение IX подтверждено его превращением (при окислении $KMnO_4$) в δ-бензоилвалериановую к-ту, т. пл. 72—74°; семикарбазон, т. пл. 184—186°. К гриньяровскому р-ру (из 10 *г* циклопентилметилбромида 1,5 *г* Mg и небольшого кол-ва J_2 в 15 *мл* эфира) прибавляют 5 *мл* эфира, вносят за 1 час р-р 24 *г* 4-$CH_3C_6H_4SO_3CH_2CH_2Cl$ в 25 *мл* эфира, кипятят 8 час. и выделяют γ-хлорпропилциклопентан, т. кип. 68—80°/20 *мм*, который с $(CH_3)_2NH$ (8 час., 160—180°) дает γ-диметиламинопропилциклопентан, т. кип. 80—84°/20 *мм*, т-ры плавления пикрата (108—110°) и пикролоната (156—158°) совпадают с т-рами плавления пикрата и пикролоната в-ва, полученного гидрирова-

нием продукта исчерпывающего метилирования *транс*-октагидроиндола (см. King и др., J. Chem. Soc., 1945, 277. Часть VIII см. РЖХим, 1958, 42565. А. Травин

57485. Синтез 2,4-дикето-3,3-диэтил-5-метилпиперидина. Морисава, Тэран, Кавахара, Итикава (Morisawa Kiyoshi, Terai Yasushi, Kawahara Shigemi, Ichikawa Kaichiro), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 2, 58—61 (японск.)

К 11,5 *г* проволоки Na в 550 *мл* безводн. толуола добавляют по каплям смесь 93 *г* этилового эфира диэтилацетоуксусной к-ты и 62 *г* этилформиата (т-ра не выше 20—30°), на другой день добавляют холодную воду, 37,5 *г* NH_4Cl и нагревают 1 час при 80—90°. Эфиром извлекают этиловый эфир γ-аминометилен-α,α-диэтилацетоуксусной к-ты, который нагревают в 140 *мл* спирта с 33,5 *г* KOH и 33,5 *мл* воды 15 мин. при 50°, получают К-соль 2,4-дикето-3,3-диэтилтетрагидропиридина (I основание), ее растворяют в холодной воде, подкисляют разб. HCl, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 32 *г* **I**, т. кип. 180—187°/10 *мм*, т. пл. 99,5° (из петр. эф.-бзл.). Смесь 50 *г* **I**, 135 *мл* воды и 30 *г* 35%-ного формалина перемешивают при 35°, добавляя 5,85 *г* Na_2SO_3, перемешивают 3 часа, на другой день получают 43 *г* 2,4-дикето-3,3-диэтил-5-оксиметилтетрагидропиридина (II), т. пл. 140,5—142° (из воды). 17,2 *г* **I** гидрируют в 90 *мл* безводн. CH_3OH с 8 *г* скелетного Ni при 40 *ат* и 80—90° 7 час., получают 15 *г* 2,4-дикето-3,3-диэтилпиперидина (**III**), т. пл. 104—106° (из бзл.-петр. эф.). К 2,2 *г* измельченного Na в 10 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям смесь 15 *г* **III** и 14 *г* метилформиата в 80 *мл* безводн. C_6H_6 при 25°, перемешивают 12 час., добавляют 0,6 н. NaOH, подкисляют конц. HCl до pH 5, получают 13,5 *г* 2,4-дикето-3,3-диэтил-5-оксиметиленпиперидина (**IV**), т. пл. 142—143° (из хлф., петр. эф.). В результате гидрирования 5 *г* **II** в CH_3OH над Ni (40 *ат*, 100°, 3 часа) получают 4,4 *г* 2,4-дикето-3,3-диэтил-5-метилпиперидин (**V**), из 10 *г* **IV** аналогично (40 *ат*, 120°) получают 8,5 *г* **V**, т. кип. 178—173°/16 *мм*, т. пл. 73—74° Л. Яновская

57486. N-алкилирование посредством эфиров. Новое применение алюмогидрида лития. Сегре, Витербо (N-alkylation by means of esters. A new use of lithium aluminium hydride. Segre A., Viterbo R.), Experientia, 1958, 14, № 2, 54—55 (англ.; рез. итал.)

При восстановлении метилового эфира пиперидон-2-пропионовой-6 к-ты (I) $LiAlH_4$ получены 3-(пиперидил-2)-пропанол и октагидропирроколин, т. кип. 50°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 226—227°; образование последнего объясняется внутренним N-алкилированием **I** в присутствии $LiAlH_4$. Пиперидон-2 и пиперидин при восстановлении $LiAlH_4$ в присутствии этилацетата или бензилбензоата превращаются в N-этил- и N-бензилпиперидины, а пирролидин алкилирован этилацетатом и $LiAlH_4$ в N-этилпирролидин с выходом 20—48%. Л. Щукина

57487. Новый метод получения диалкиламиностирилпроизводных пиридина и хинолина и их N-окисей. Паркер, Ферст (A new method for preparation of dialkylaminostyryl derivatives of pyridine and quinoline and their N-oxides. Parker Elizabeth D., Furst Arthur), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 201—203 (англ.)

N-окись хинальдина конденсируется с *п*-$(CH_3)_2N$-C_6H_4CHO (I) или *п*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4CHO$ (II) при азеотропном кипячении 17—22 часа в толуоле в присутствии ацетата пиперидина, образуя N-окиси 2-(*п*-диметиламиностирил) (выход 60%, т. пл. 213—214) и 2-(*п*-диэтиламиностирил)- (выход 42%, т. пл. 178,7—179,6°)-хиноксалинов. Аналогично, но значительно медленнее, реагирует N-окись γ-пиколина (**III**), причем часть ее при этом восстанавливается; так, из **III** и **I** при кипячении 108 час. получены 4-(*п*-диметиламиностирил)-пиридин, выход 18%, т. пл. 239,4—240°, и его N-окись, выход 12%, т. пл. 238—239°; а из **III** и **II** (нагревание 168 час.) получены 4-(*п*-диэтиламиностирил)-пиридин, выход 3%, т. пл. 188—188,6°, и его N-окись, выход 55%, т. пл. 195—196,5°. Аналогично получены (в скобках указаны продолжительность кипячения в часах, выход в % и т. пл. в °С): 2-*п*-диметиламиностирилпроизводные хиноксалина (116, 32, 166,1—166,9), 8-оксихинолина (6, 62, 164,3—165,1), N-окись пиридина (47, 13, 200—201,5) и 2-*п*-диэтиламиностирилпроизводное пиридина (69, 12, 142,8—143,6), причем из N-окиси 2-пиколина с I и II образуются побочные неидентифицированные в-ва, т. пл. 135 и 102° соответственно. Образующиеся смеси в-в разделяются кристаллизацией из спирта. Д. Витковский

57488. Синтезы в ряду акридина. Часть V. Синтез производных 5-метилакридина. Сача, Пател (Synthesis in acridine series. Part. V. Synthesis of 5-methylacridine derivatives. Sacha M. J., Miss, Patel S. P.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 11, 821—824 (англ.)

2,4-дихлорацетофенон (**I**) и 5-нитро-**I** (**II**) конденсацией с ароматич. аминами превращены в соответствующее замещ. 2-ацетилдифениламины (**III**), из которых циклизацией получены замещ. 5-метилакридины (**IV**). 3 *г* **I**, 3 *г* безводн. K_2CO_3 и 10 *мл* анилина (**V**) нагревают 3 часа при 180—185° в присутствии следов порошка Cu и небольшого кол-ва CuJ, отгоняют с паром, извлекают эфиром, остаток растворяют в смеси 15 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *мл* конц. H_2SO_4, р-р нагревают 2 часа на водяной бане и подщелачивают. Выход 2-хлор-**IV** 0,1 *г*, т. пл. 105—106° (из петр. эф. после предварительного переосаждения щелочью из р-ра в 10%-ной HCl). 2,5-дихлорацетофенон не конденсируется с **V** в аналогичных условиях. 10 *г* **I** прибавляют понемногу к 50 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) при т-ре ~ 5°, оставляют на 2 часа при ⩽ 0° и выливают на лед; выход **II** 10 *г*, т. пл. 62° (из сп.); оксим, т. пл. 128° (из водн. сп.). Для доказательства строения **II** окислен нагреванием с 3%-ным р-ром $KMnO_4$ в 2,4-Cl_2-5-$NO_2C_6H_2COOH$, т. пл. 160° (из воды). 10 *г* **II**, 10 *мл* **V** и 50 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ нагревают 2 часа при 125—130° в присутствии 5 *г* безводн. CH_3COOK и отгоняют с паром. Из остатка выделяют 13 *г* 4-нитро-5-хлор-**III** (**VI**), т. пл. 104° (из сп.). 5 *г* **VI** нагревают 2 часа при 130° с 50 *мл* лед. CH_3COOH и 2,5 *мл* конц. H_2SO_4, выливают на лед, слегка подщелачивают, осадок извлекают кипящей 10%-ной HCl и из фильтрата осаждают 2 *г* 2-хлор-3-нитро-**IV** (**VII**), не плавящегося до 300°. Аналогично **VI** из 10 *г* **II** и 10 *г* *п*-анизидина получают 14 *г* 4-нитро-5-хлор-4′-метокси-**III**, т. пл. 124° (из сп.), и из последнего аналогично **VII** получают 2-хлор-3-нитро-7-метокси-**IV**, не плавящийся до 300° (очистка переосаждением щелочью из р-ра в 10%-ной HCl). Из **II** и *п*-$ClC_6H_4NH_2$ синтезируют, как указано выше, 4-нитро-5,4′-дихлор-**III**, т. пл. 152° (из сп.), который превращают в 2,7-дихлор-3-нитро-**IV**, не плавящийся до 300° (из бзл.-петр. эф. после предварительного переосаждения щелочью из 10%-ной HCl). Из 5 *г* **II** и 5 *г* α-нафтиламина аналогично **VI** получают 5 *г* 3-нитро-4-хлор-6-(α-нафтил)-аминоацетофенона, т. пл. 201—202° (из сп.). 3 *г* последнего нагревают 1 час на водяной бане с 30 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *мл* конц. H_2SO_4; образуется 7-нитро-8-хлор-5-метил-1,2-бензакридин, т. пл. 242—244° (разл.; из бзл.-петр. эф.). Часть IV см. РЖХим, 1958, 50365. Г. Браз

57489. Циклические кетоамины. Часть III. Реакции замещенных 1,2,3,4-тетрагидро-4-кетохинолинов и 1,6-дикетоюлолидинов. Иттьера, Манн (Cyclic keto-amines. Part III. The reactions of substituted

1 : 2 : 3 : 4-tetrahydro-4-oxoquinolines and of 1 : 6-dioxojulolidines. Ittyerah P. I., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 467—480 (англ.)

Исследованы р-ции 1-метил-(**Iа**) и 1-фенил-(**Iб**)-1,2,3,4-тетрагидро-4-кетохинолинов, 1,6-дикето-(**IIа**), 7,9-диметил-1,6-дикето-(**IIб**) и 7-метил-1,6-дикето-(**IIв**)-юлолидинов и 1,6-дикетоизоюлолина (**III**). **Iа** при кипячении с избытком *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**IV**) в спирте, содержащем пиперидин, и **Iб** при кипячении с **IV** в водно-спирт. р-ре NaOH образуют соответствующие 3-*n*-диметиламинобензилиденпроизводные (ДАБП), т. пл. 145° (из сп.) и 148—150° (из ацетона). С хинолин-2-альдегидом (**V**) в кипящем спирт. р-ре KOH в результате аналогичной р-ции из **Iб** получается 1-фенил-3-(хинолил-2-метилен)-4-кето-1,2,3,4 - тетрагидрохинолин, т. пл. 205°, а с *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO$ (**VI**) в смеси спирта с 10%-ным NaOH при 60° **Iа, б** дают сходные 3-*n*-диметиламинофенилиминопроизводные, изомеризующиеся в момент образования в 1-метил-[т. пл. 215° (из сп.)] и 1-фенил-[т. пл. 175° (из сп.)]-3-*n*-диметиламиноанилино-1,4-дигидро-4-кетохинолины. Прямое бромирование **Iа** не дает определенных результатов, но при действии на **Iа, б** 1 моля N-бромсукцинимида (**VII**) в CCl_4 получаются 6-бромпроизводные **Iа** (**VIII**) [выход 78%, т. пл. 85° (из сп.); 3-ДАБП, т. пл. 165° (из бзл.)] и **Iб**, т. пл. 95—100° (из сп.), образующие 3-*n*-диметиламиноанилинопроизводные (ДААП), т. пл. 281° и 210° (из сп.) соответственно; 2 моля **VII** в CCl_4 в присутствии перекиси бензоила бромируют **Iа** (20°, 12—16 час.) в 6,8-дибромпроизводное, выход 88%, т. пл. 126°; 3-ДАБП, т. пл. 190° (из бзл.); 3-ДААП, т. пл. 225°. **Iа, б** дегидрируются над 10%-ным Pd/C в кипящем этиленгликоле с 80%-ным выходом в 1-метил-(**IX**) и 1-фенил-1,4-дигидро-4-кетохинолины, выделенные в виде пикратов (ПК), т. пл. 226° (из сп.) и 136° (из сп.). **VIII** в тех же условиях также дает **IX**. **Iа** не реагирует по Манниху с CH_2O и $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$ в спирте, но при нагревании **Iа, б** с теми же компонентами в $C_5H_{11}OH$ получаются 1,3-диметил-[т. пл. 320° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$)] и 1-фенил-3-метил-[т. пл. 325° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$)]-1,4-дигидро-4-кетохинолины. С $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирт. р-ре в присутствии CH_3COOH (кипячение 1 час) **Iа, б** образуют N,N′-*бис*-(1,2,3,4-тетрагидро-1-метилхинолил-4)-(**X**) [выход 94%, т. пл. 198° (из бзл.)] и N,N′-*бис*-(1,2,3,4-тетрагидро-1-фенилхинолил-4) - [выход 73%, т. пл. 208° (из диоксана)]-диазины. **X** дает устойчивый ПК, т. пл. 165° (разл.); при пропускании HCl в холодную взвесь **X** в эфире получается дихлоргидрат (ДХГ), т. пл. 85—87°, быстро изменяющийся при хранении и гидролизующийся в **Iа**; все попытки индолизации **X** оказались безуспешными; при пропускании HCl в расплав X при 190—200° получен ДХГ *симм-бис*-(1,2-дигидро-1-метилхинолил-4)-гидразина, т. пл. 295° (разл.); ди-ПК, т. пл. 243° (разл.; из сп.). При последовательном добавлении конц. H_2SO_4 и NaN_3 к холодным р-рам **Iа, б** в $CHCl_3$ образуются лактамы N-(*о*-аминофенил)-N-метил-β-амино-[выход 57%, т. пл. 170° (из бзл.)] и N-(*о*-аминофенил)-β-анилино-[выход 91%, т. пл. 221° (из бзл.)]-пропионовых к-т. При нитровании **Iа** смесью конц. HNO_3-CH_3COOH при т-ре <15° получено 6-нитропроизводное, выход 93%, т. пл. 169° (из сп.), образующее фенилгидразон, т. пл. 198° (разл.; из сп.), и 3-ДАБП, т. пл. 210° (из сп.). **IIа, б** (аналогично **Iа, б** дают с **V** 1,6-дикето-[т. пл. 185° (из бзл.)] и 7,9-диметил-1,6-дикето-[т. пл. 225° (из бзл.)]-2,5-ди-(хинолил-2-метилен)-юлолидины; при р-ции с **IV** или **VI** из **IIб** получаются соответственно 2,5-*бис*-(*n*-диметиламинобензилиден)-[выход 93%, т. пл. 245° (из сп.)] и 2-(*n*-диметиламиноанилино) -5- (*n*-диметиламинофенилимино)-(**XI**) [выход 83%, т. пл. 268° (разл.; из ацетона)]-7,9-диметил-1,6-дикетоюлолидины; **XI** при кипячении (30 мин.) с конц. HCl превращается в 7,9-диметил-1,2,5,6-тетракетоюлолидин, т. пл. > 330° (разл.). 2 моля **VII** бромируют **IIа** в 8-бром-1,6-дикетоюлолидин, выход 86%, т. пл. 208° (из спл.); *бис*-фенилгидразон, т. пл. 270°; 2,5-дибензилиденовое производное, т. пл. 200° (из сп.). N-хлорсукцинимид не реагирует с **IIа** в CCl_4 при 20°, но при кипячении дает 8-хлор-1,6-дикетоюлолидин, выход 68%, т. пл. 201° (из сп.). При нагревании в *n*-цимоле над Pd/C в токе CO_2 **IIа** дегидрируется в **III**, т. пл. 202° (из бзл.); бромгидрат, т. пл. 270° (разл.); ПК, т. пл. 202° (из сп.); перхлорат, т. пл. 125°; гемиперхлорат, т. пл. 240° (из сп.); метотолуол-*n*-сульфонат, т. пл. 180° (разл.); монофенилгидразон (гемигидрат), т. пл. 220° (из CH_3OH); 2-ДАБП, т. пл. 230° (из диоксана). При действии $CH_2(CN)_2$ в C_6H_6, содержащем CH_3COOH и CH_3COONa, **III** конденсируется в 1-дицианометилен-6-кетоизоюлолин, т. пл. 245° (разл.). При попытке аминометилирования **IIа** по Манниху получается аморфное, неидентифицируемое в-во; р-ция **IIа** с $N_2H_4 \cdot H_2O$ дает смесь полимеров, т. пл. 280—320°. При нагревании **IIа, б** с $N_2H_4 \cdot H_2O$, KOH и этиленгликолем получены, по-видимому, юлолидин и 7,8-диметилюлолидин, выделенные в виде пикратов, т. пл. 165° (из сп.) и 160° (из сп.) соответственно. Р-ция Шмидта в применении к **IIа** дает дилактам 2,6-диамино-N,N-ди-(β-карбоксиэтил)-анилина, выход 81%, т. пл. 356° (разл.; из CH_3COOH). Смесь конц. HNO_3 и CH_3COOH нитрует **IIа** при т-ре <20° в 8-нитро-1,6-дикетоюлолин, выход колич., т. пл. 250° (из сп.); *бис*-фенилгидразон, т. пл. 270° (разл.). **IIв** при р-ции с изатином и KOH в CH_3OH дает 7-метил-6-кетохинолино-(2′,3′-1,2)-юлолинкарбоновую-4′ к-ту, выход 87%, т. пл. 215° (разл.; из сп.), декарбоксилирующуюся при 210—220°/0,1 *мм* в соответствующий хинолиноюлолин, т. пл. 185° (из сп.). Кипячением 12 час. смеси 17 *г* *n*-броманилина, 2,25 моля винилцианида, 12 *г* CH_3COOH и 1,7 *г* CuCl и обработкой смеси 0,1 *л* NH_3 (*d* 0,88) получен *n*-бром-N-2-цианэтиленанилин, т. пл. 96—98° (из сп.); при 20-часовом кипячении той же смеси получается *n*-бром-N,N-*бис*-2-цианэтиланилин, выход 14%, т. пл. 94—95° (из сп.), превращающийся при нагревании с $AlCl_3$ в C_6H_5Cl в в-во, т. пл. 79—81°, вероятно, являющееся 1-(2-цианэтил)-1,2,3,4-тетрагидро-4-кетохинолином; фенилгидразон, т. пл. 250°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. >360°. Приведены кривые УФ-спектров **IIа** и **III** в спирте, 1 н. HCl и 1 н. KOH. Часть II см. РЖХим, 1958, 39663 Л. Щукина

57490. О бромировании 1-азафенантрена. Бём (O bromowaniu l-azafenantrenu. Böhm Jarosław), Roczn. chem., 1957, **31**, № 1, 131—145 (польск.; рез. англ.)

Проводились исследования направляющих влияний в системе 1-азафенантрена (**I**), проявляющихся при прямом бромировании (ПБ). На основании прежних работ автора по сульфированию и нитрованию (Roczn. chem., 1939, **19**, 109; 1950, **24**, 128) установлена активность положения 8 и, в меньшей степени, положения 6. ПБ **I** в большинстве обычно применяемых органич. р-рителей дает аддукты, затрудняющие проведение р-ции. При ведении р-ции в CS_2 только 3 *M* избыток брома дает смесь моно- и дизамещ. продуктов. Среди них выделены 8- и 10-бром-, а также *x*,*y*-дибром-**I**. Отсутствие замещения при воздействии 1 и 2 молей брома в органич. р-рителях объясняется образованием координационных соединений ф-лы $I \cdot Br_2$ и $I \cdot Br_4$. Проводилось также ПБ **I** в конц. H_2SO_4. При таких условиях **I** реагирует как катион, так же как и при сульфировании и нитровании, причем аддукты с бромом не образуются. Получена смесь непрореагировавшего **I** и двух или больше монобромпроизводных; из смеси выделены 8-бром- и 6-бромпроизводные. Таким образом, при ПБ установлены такие же направляющие влияния, как и при сульфировании и нитровании; они при-

писываются катиону (I H)+. В случаях, когда этого катиона нет (органич. р-рителя), ПБ ведет к более сложной смеси продуктов. Установлено, что соединение, описанное ранее (Clemo G. R., Driver G. W., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 823) как 5-бром-I, в действительности является другим в-вом, а описанное как 3-бром-I (Claus A., Besseler H., J. prakt. Chem., 1898, [2], 57, 60), вероятно, представляет собой 8-бром-I. Кроме того, получены 7-бром-, 5,8- и 6,9-дибром-I. Основание I очищают перегонкой в вакууме; получены: I·HCl, т. пл. 247—249° (из водн. или сп.); перхлорат I, т. пл. 234—235° (из сп.). 2,25 *г* I в 20 *мл* CS_2 обрабатывают 0,7 *мл* брома, через 1 час отделяют осадок фильтрованием и промывают CS_2; получают 4,16 *г* I·Br_2, т. разл. 120—160°. 8,95 *г* I в 50 *мл* CS_2 и 7,65 *мл* брома нагревают до кипения 12—13 час., охладив, фильтруют и сушат осадок (20,71 *г*); осадок растворяют в 200 *мл* конц. р-ра $NaHSO_3$, после фильтрования разбавляют до 500 *мл* и после закипания отделяют осадок; операцию повторяют, разбавляя р-р до 800 *мл*; получают 0,66 *г x,y*-дибром-I, т. пл. 170—171° (из сп.); остаток водн. р-ра подщелачивают и получают 8,83 *г* бурой мажущей массы; ее р-р в безводн. спирте + эфир (1 : 1) насыщают сухим HCl и осадок разделяют на 3 фракции кристаллизацией из абс. спирта; получают 0,15 *г* 8-бром-I, т. пл. 121—123°, 0,04 *г* 10-бром-I, т. пл. 69—71°, и 0,1 *г* дибром-I, т. пл. 169—170°. 4,50 *г* I в 40 *мл* конц. H_2SO_4 оставляют при ~20° или нагревают до 40—45°; добавляют (медленно перемешивая) 1,3 *мл* брома в течение 4—5 дней (при ~20°, 7—10 дней), выливают на 100 *г* льда, разбавляют до 400 *мл* и подщелачивают NaOH; осажденные основания (5,8 *г*) обрабатывают при повышенной т-ре петр. эфиром и выпадающие из р-ра в-ва кристаллизуют из петр. эфира или CH_3OH; получают 2,2 *г* 8-бром-I, т. пл. 122—123°; остальные маслообразные продукты переводят через хлоргидраты, которые кристаллизуют из абс. спирта; получают 0,16 *г* 6-бром-I, т. пл. 113,5—115° (из гексана или разб. ацетона), и 0,03—0,05 *г* 8-бром-I. ПБ I проводилось также методом Клауса и Бесселера (см. ссылку выше). Из 10 *г* I получено 1,59 *г* 8-бром-I и 0,40 *г* 9-бром-I. Вопреки данным Клауса и Бесселера образование 3-бром-I не наблюдалось. Стандартные производные I: 1 *г* 8-амино-I в 4 *мл* 48%-ной HBr и 20 *мл* воды охлаждают и диазотируют 5%-ным $NaNO_2$, затем вливают в холодный р-р Cu_2Br_2 в 5 *мл* 48%-ной HBr (из 2 *г* кристаллич. $CuSO_4$ и 1 *г* KBr восстановлением спирт. р-ром Na_2SO_3), смесь нагревают 1 час, отделяют осадок и, прокипятив в NH_3, получают 0,92 *г* 8-бром-I, т. пл. 122—123° (из разб. сп.); йодметилат, т. разл. 244—257°. 6-бром-I получают аналогично 8-изомеру, выход 65%, т. пл. 114—115° (из гексана). 5-бром-I получают также (выход 63%), т. пл. 101,5—102,5° (из гексана). 7-бром-I: 5 *г* 6-бромнафтиламина-2, 8,5 *г* безводн. глицерина, 3,5 *г* As_2O_5 и 4 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 6 час. при 140—150°, разбавляют 300 *мл* воды и оставляют на 24 часа, из осадка выделяют продукт, выход 44%, т. пл. 138—139°. 9-бром-I: 1 *г* 4-бромнафтиламина-2, 2 *г* безводн. глицерина, 0,7 *г* As_2O_5 и 1 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 5 час. при 140—150°, затем разбавляют 80 *мл* воды и отделяют осадок; из осадка выделяют продукт, выход 44%, т. пл. 99—100°. 10-бром-I получен из 1 *г* 3-бромнафтиламина-2, аналогично изомеру 7, выход 37%, т. пл. 70—71°. 6,8-дибром-I (II): 1 *г* 6,8-диамино-I растворяют в 8 *мл* 48%-ной HBr и 20 *мл* воды, затем диазотируют при 0—5° р-ром $NaNO_2$; отфильтрованный р-р вливают в р-р соли Cu^+ (из 3,7 *г* кристаллич. $CuSO_4$ и 1,8 *г* KBr); продукт выделяют, как и в предыдущих случаях и, после очистки, получают II, выход 38%, т. пл. 174—175°. 5,8-дибром-I (III): 1,2 *г* 5,8-дибромнафтиламина-2, 0,6 *г* As_2O_5 и 0,7 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 5 час. при 140—150°, разбавляют водой до 100 *мл*, фильтруют осадок и обрабатывают горячей водой, подкисленной H_2SO_4; получают 44% III, т. пл. 151—152° (из сп., после возгонки). W. Lewenstein

57491. Зависимость между длиной двойной связи и способностью соединений, содержащих этиленовую связь, к реакции с окисью бензонитрила. Ло-Векько (Relazione fra distanza di legame e reagibilità con ossido di benzonitrile nei composti a legame etilenico. Lo Vecchio Giacomo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1413—1419 (итал.)

Соединения, содержащие C=C-связь, образуют с $C_6H_5C{\equiv}N{\to}O$ изоксазолины лишь в том случае, если длина C=C-связи не превышает 1,35A, за исключением не способных к этой р-ции ароматич. и гетероциклич. ядер. С. Завьялов

57492. Синтезы некоторых аминомеркаптобензолсульфонамидов и их производных. Паппаларде (Sintesi di alcune amino-mercaptobenzensulfonamidi e derivati. Pappalardo Giovanni), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1484—1491 (итал.)

Действием KSH на 3,4-NO_2(Cl)$C_6H_3SO_2NH_2$ (I), восстановлением образующегося 2,2'-динитро-4,4'-дисульфонамидодифенилдисульфида (II) в соответствующий диамин (III) и гидрогенолизом последнего, синтезирован фармакологически интересный 3-амино-4-меркаптобензолсульфонамид (IV); строение II подтверждено окислением разб. HNO_3 в 2-нитробензолдисульфокислоту-1,4, т. пл. 80° (из сп.). Гидрогенолизом 2,2'-диамино-4,4'-дисульфонамидодифенилдисульфида (V) получен 4-амино-3-меркаптобензолсульфонамид (VI). Всякое изменение условий восстановления I или применение других реагентов приводит к образованию 2,2'-динитро-4,4'-дисульфонамидодифенилсульфида (VII), восстанавливающегося Sn и HCl в CH_3OH в соответствующий диамин, т. пл. 233—233,5° (из воды), образующий при диазотировании и сочетании с β-нафтолом краситель, т. пл. 271—273°, а при кипячении с HCl и $FeCl_3$ хлорид 3,6-дисульфонамидофентиазония, т. пл. 217—218°; IV конденсируется в подкисленной воде с C_6H_5CHO в 2-фенил-5-сульфонамидобензотиазолин (VIII), т. пл. 133°; при р-ции VI с CH_3CHO или C_6H_5CHO в CH_3OH образуются 2-метил-(IX, т. пл. 131°) и 2-фенил-(X, т. пл. 246—248°)-6-сульфонамидобензотиазолины; VIII—X окислены H_2O_2 или $KMnO_4$ в соответствующие бензотиазолы, т. пл. 266—268° (из сп.), т. пл. 213° (из сп.) и т. пл. 253° (из сп.), которые могут быть получены также р-цией IV и VI с C_6H_5COCl или $(CH_3CO)_2O$. Конденсацией IV с фурфуролом в подкисленном водн. р-ре синтезирован 2-фурил-5-сульфонамидобензотиазол, т. пл. 270—272°. К 5 *г* I добавляют насыщ. H_2S р-р 4 *г* KOH в 30 *мл* CH_3OH, нагревают при 80° и осаждают петр. эфиром II, выход 3,2 *г*, т. пл. 240°. Взвесь 3 *г* II в 150 *мл* воды и 40 *мл* конц. NH_3, насыщ. H_2S, подкисляют разб. HCl, концентрируют и получают III, т. пл. 188—190° (из 50%-ного сп.). Р-р 2 *г* III в 80 *мл* 50%-ного спирта и 2 *г* Zn-пыли кипятят ~40 мин., фильтруют при ~20°, осадок смешивают с 50 *мл* воды, добавляют 8 *мл* конц. HCl, после окончания р-ции р-р обрабатывают 15%-ным р-ром Na_2S, кипятят, концентрируют в токе H_2S, подкисляют разб. HCl и отделяют IV, т. пл. 130—131° (из сп.-хлф.). К р-ру 20 *г* сульфаниламида (XI) в 360 *мл* CH_3OH, содержащему 95 *г* NH_4SCN, приливают (20 мин., —5°) 7,5 *мл* Br_2 в 60 *мл* CH_3OH, через 20 мин. добавляют 10 *г* NaOH, размешивают 1 час, оставляют на 2 дня и получают V, выход 10 *г*, т. пл. 244—245°. 2 *г* V, 2,5 *г* Zn-пыли и 2 *г* NH_4Cl в 50 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, продукт отделяют, нагревают с 2%-ным р-ром NH_4OH, подкисляют при —5° 10%-ной HCl и отделяют VI, выход 1,3 *г*, т. пл. 138° (из воды). 15 *г* XI в 120 *мл* спирта и 10,5 *г* ксантогената K в 20 *мл* воды и 90 *мл* спирта кипятят и отделяют VII, т. пл. 279—280°. Д. В.

57493. **Получение 2-ариламино-4-(тиенил-2)-тиазолов и их азо- и меркурированных производных. Махапатра, Раут** (Preparation of 2-arylamino-4-(2-thienyl)-thiazoles and their azo and mercurated derivatives. Mahapatra G. N., Rout M. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 653—659 (англ.)

Конденсацией 2-тиенилметилкетона **(I)** с N-моноарилтиомочевинами в присутствии J_2 получены 2-ариламино-4-(тиенил-2)-тиазолы $SCH{=}CHCH{=}C{-}C{=}CRSC(NHR'){=}N$ (IIR = H) **(IIa)**, которые при сочетании с диазотированным сульфаниламидом образуют **II** ($R = n$-$H_2NSO_2C_6H_4N{=}N{-}$) **(IIб)**. Строение **IIб** подтверждается тем, что **IIб** ($R' = C_6H_5$) при восстановлении $Na_2S_2O_4$ дает продукт ($C_{13}H_{11}N_3S_2$, т. пл. 166°), содержащий свободную аминогруппу, неидентичный с 2-*n*-аминофениламино-4-(тиенил-2)-тиазолом (т. пл. 123°), полученным из **I** и *n*-аминофенилтиомочевины. IIa меркурированы $Hg(CH_3COO)_2$ и полученные ацетоксиртутьпроизводные (АРП) показали высокую активность против *E·coli* и *Staph. aureus* в разведении 1:80 000. Приведены данные фунгицидной активности АРП. При действии Br_2 (водн.) на АРП **IIa** ($R' = C_6H_5$) получают IIa ($R' = C_6H_4Br$-*n*), т. пл. 107°, идентичный с в-вом, синтезированным из *n*-бромфенилтиомочевины и I, что свидетельствует о вхождении CH_3COOHg-группы в арильное кольцо **IIa.** Смесь 0,4 моля фенилтиомочевины, 0,02 моля **I** и 0,02 моля J_2 нагревают ~100°, 12 час. еще 12 час. без холодильника), добавляют эфир, который через 48 час. декантируют, остаток встряхивают (30 мин.) с разб. р-ром $Na_2S_2O_3$, кипятят с водой и обрабатывают конц. NH_4OH. Смолообразный продукт превращают в пикрат, из которого LiOH выделяют IIa ($R' = C_6H_5$), выход 63%, т. пл. 146°. **IIa,** содержащие COOH-группу, осаждают из NH_4OH-р-ра действием CH_3COOH. 0,8 *г* сульфаниламида в 2 *мл* лед. CH_3COOH + 100 *мл* воды диазотируют при 0° р-ром $NaNO_2$, прибавляют 10 *г* CH_3COONa и полученный р-р постепенно прибавляют при т-ре ~0° к р-ру 1 *г* IIa ($R' = C_6H_5$) в 2 *мл* CH_3COOH + 40 *мл* воды, размешивают 1 час и отфильтровывают **IIб** ($R' = C_6H_5$), выход 71%, т. пл. 181° (из сп.). К р-ру 1 моля **IIa** ($R' = C_6H_5$) в смеси спирт-CH_3COOH прибавляют р-р 1,3 моля $Hg(CH_3COO)_2$ в воде, подкисленной CH_3COOH и через ~12 час. отделяют АРП, выход 71%, т. пл. 235°. Аналогично получены следующие **IIa и их производные** (перечисляются R', **выход в %, т. пл.** в °C, пикрат, т. пл. в °C, ацетильное производное, выход в % и т. пл. в °C; соответствующий **IIб**, выход в % и т. пл. в °C, АРП **IIa**, выход в % и т. пл. в °C): *o*-$CH_3C_6H_4$, 71, 159, 117, 89, 118, 67, 148, 65, 192; *м*-$CH_3C_6H_4$, 78, 131, 165, 87, 141, 63, 168, 69, 226; *n*-$CH_3C_6H_4$, 67, 167, 127, 81, 146, 69, 144, 75, 291; *o*-ClC_6H_4, 50, 109, 254, 83, 98, 59, 111, 73, 278; *м*-ClC_6H_4, 63, 142, 157, 78, 137, 65, 104, 78, 204; *n*-ClC_6H_4, 61, 211, 280, 75, 181, 71, 135, 76, 217; C_6H_4COOH-*o*, 65 ,209, 155, 71, 217, 53, 112, 61, 275; C_6H_4COOH-*м*, 73, 205, 205, 83, 219, 55, 261, 63, > 350; C_6H_4COOH-*n*, 71, 216, 261, 76, 209, 59, 249, 59, >350; α-$C_{10}H_7$, 85, 122, 325 (разл.), 93, 256, 75, 158, 86, 241; β-$C_{10}H_7$, 87, 225 (разл.), 276, 91, 245 (разл.), 85, 184, 89, 255.

Б. Дубинин

57494. **Химия тиазолидина. III. Получение и восстановление некоторых 2-фенил-3-*н*-алкилтиазолидинонов-4. Шмолька, Шпёрри** (Thiazolidine chemistry. III. The preparation and reduction of some 2-phenyl-3-*n*-alkyl-4-thiazolidinones. Schmolka Irving R., Spoerri Paul E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4716—4720 (англ.)

Действием C_6H_5CHO и $HSCH_2COOH$ на $CH_3(CH_2)_nNH_2$ (I, здесь и в других ф-лах **а** $n = 3$, **б** $n = 5$, **в** $n = 7$, г $n = 9$, д $n = 11$, е $n = 13$, **ж** $n = 15$, **з** $n = 17$) синтезированы 2-фенилтиазолидиноны-4 $C_6H_5CHSCH_2CON(CH_2)_nCH_3$ (**IIa — з**), которые при восстановлении $LiAlH_4$ образуют β-меркаптоэтиламины $C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2SH)(CH_2)_nCH_3$ **(III)**. Строение **IIIa** доказано встречным синтезом и отличием его от возможных $C_6H_5CH_2SCH_2CH_2NH(CH_2)_3CH_3$ **(IV)** и 2-фенил-3-*н*-бутилтиазолидина **(V)**. К охлажд. р-ру 0,04 моля C_6H_5CHO в 125 *мл* абс. C_6H_6 медленно прибавляют 0,104 моля **Ie** и кипятят до образования в ловушке Дина и Старка 0,104 моля воды, по каплям прибавляют 0,103 моля $HSCH_2COOH$, вновь отгоняют 1,9 *мл* воды и выделяют **IIe**, выход 71%, т. пл. 57,1—58,1° (из сп. ацетона и эф.). Аналогично из **Ia—з** получают **II** (перечисляется в-во, выход в %, т. пл. в °C): **а**, 80, 57,2—57,7; **б**, 62, 34,6—35,6; **в**, 77, 61,6—62,6; **г**, 74, 42,0—42,5; **д**, 76, 5,15—52,0; **ж**, 67 ,64,8—65,3; **з**, 60, 69,6—70,6. К 0,5 молю $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира прибавляют (N_2, 1,5 часа) 0,255 моля **IIa** в 300 *мл* эфира, кипятят 20 час., разлагают водой при 0°, обрабатывают 20%-ным р-ром K-соли винной к-ты и из эфира выделяют **IIa,** выход 72%, т. кип. 122—123°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 90,6—91,8; пикрат, т. пл. 92,3—93,3° (из сп.); йодметилат, т. пл. 136,0—136,4° (из абс. сп.). Аналогично получены (эфирный слой дополнительно обрабатывают разб. HCl и кислый р-р упаривают в вакууме) хлоргидраты **III** [перечисляется в-во, т. пл. в °C хлоргидрата (из ацетона)]: **в**, 77,2—78,2; **д**, 63,7—64,7; **е**, 67,4—68,9; **з**, 75,4—76,2 (основание, т. пл. 37—39°). К холодному р-ру) 50 *г* C_6H_5CHO в 135 *г* 70%-ного спирта прибавляют (15 мин.) 18 *г* $HSCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$ в 100 *мл* воды, размешивают 15 мин. через 12 час. (0°), упаривают, экстрагируют эфиром и твердым K_2CO_3 выделяют 2-фенилтиазолидин **(VI)**, выход 78,5%, т. пл. 108,3—108,8° (возгонка при 80—90°/2 *мм*); пикрат, т. пл. 136,3—137,3°; ацетильное производное, т. пл. 64,3—64,8°; хлоргидрат, т. пл. 202,4—202,9°; $C_6H_5SO_2$-производное, т. пл. 131,4—131,9°. Метод А. Смесь 1,9 *г* безводн. Na_2CO_3, 25 *мл* абс. спирта, 2,7 *г* **VI** и 3 *г* *н*-C_4H_9J кипятят 14 час. и выделяют **V**, выход 96%, масло; пикрат, т. пл. 120,6—121,6° (из сп.). Метод Б. Из 0,026 моля хлоргидрата *н*-$C_4H_9NHCH_2CH_2SH$ в 100 *мл* воды и 0,095 моля C_6H_5CHO в 100 *мл* спирта, выход **V** 69%, т. кип. 104—106°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,55242, d_4^{25} 1,026. Аналогично **VI** получают 2-*н*-гексилтиазолидин, выход 84%, т. кип. 76—77°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,49597 [пикрат, т. пл. 134,8—135,3° (из сп.)], и 2-*н*-октилтиазолидин в виде хлоргидрата, выход 88,5%, т. пл. 103,0—103,5° (из сп.); основание, т. кип. 92—94°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,49179; пикрат, т. пл. 143,9—144,9° (из сп.). К 0,185 моля $C_6H_5CH_2SH$ в атмосфере сухого N_2 прибавляют при 0° 100 *мл* спирта и р-р 0,38 моля 98,5%-ного NaOH в 150 *мл* спирта, добавляют (30 мин.) 0,185 моля хлоргидрата N-2-хлорэтилбутиламина [т. пл. 237,2—237,8° (разл.; из ацетона)] в 250 *мл* спирта, кипятят 2,5 часа, через 12 час. упаривают в вакууме и выделяют хлоргидрат **IV**, выход 60,5%, т. пл. 164,4—164,9° (из ацетона); основание, т. кип. 110—112°/1,5 *мм*, n_4^{25} 1,53082, d^{25} 0,980. К р-ру 19,5 *г* тиомочевины в 75 *мл* абс. спирта прибавляют (30 мин.) р-р 66 *г* хлоргидрата β-(бензил-*н*-бутиламино)-этилхлорида (т. пл. 93,1—94,1°) в 200 *мл* абс. спирта, кипятят 6 час. и при 0° добавлением этилацетата и петр. эфира осаждают хлоргидрат хлористого β-(бензил-*н*-бутиламино)-этилизотиоурония **(VII)**, выход 81%, т. пл. 162,9—163,9° (из сп.-эф.); при прибавлении к 68 *г* **VII** в 100 *мл* воды теплого р-ра 17 *г* 47%-ного NaOH в 60 *мл* воды, при высаливании и экстракции эфиром получают **IIIa**, выход 74%, т. кип. 132—134°/3 *мм* (в атмосфере N_2), $n^{25}D$ 1,52324, d_4^{25} 0,972. Пикрат и йодметилат идентичны в-вам, полученным из **IIa**. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 17975.

Б. Дубинин

57495. Химия тиазолидина. IV. Алкилирование 2-фенил-3-*н*-алкилтиазолидинонов-4. Шмолька, Шпёрри (Thiazolidine chemistry. IV. Alkylation of 2-phenyl-3-*n*-alkyl-4-thiazolidinones. Schmolka Irving R., Spoerri Paul E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1721—1722 (англ.)

При нагревании 2-фенил-3-алкилтиазолидинонов-4 $RNCOCH_2SCHC_6H_5$ (I) (здесь и далее **а** R = *н*-$C_{14}H_{29}$, **б** R=*н*-$C_{18}H_{37}$, **в** R=*н*-C_4H_9) с $(CH_3)_2SO_4$ в C_6H_6 с расщеплением кольца образуются CH_3SCH_2CONHR (**IIа—в**). Строение II доказано встречным синтезом путем конденсации CH_3SCH_2COCl (III) с соответствующими аминами RNH_2 (**IVа—в**). $(CH_3)_2SO_4$ и **Iа** (по 27,8 ммоля) в 8 *мл* C_6H_6 кипятят 7 час. упаривают в вакууме, к остатку медленно прибавляют 50 *мл* CH_3OH и 10 *г* $BaCO_3$, слабо нагревают, фильтрат упаривают досуха и получают IIа, выход 29%, т. пл. 64—65° (из ацетона). Аналогично из Iб, в получены IIб (нагревание 8 час.), выход 36%, т. пл. 75,9—76,9°, и IIв (в 5 *мл* C_6H_6, кипячение 2 часа), выход 26%, перегнан в вакууме. Все II обладают слабым резким запахом. III получен из CH_3SCH_2COOH и $SOCl_2$ (Mooradian A. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3372), выход 95,5%, т. кип. 49—50°/14 *мм*. К р-ру 0,033 моля **IVа** и 0,137 моля пиридина в 600 *мл* абс. эфира прибавляют (5°, 15 мин.) 0,033 моля III, размешивают (5—20°, 5 час.), промывают 5%-ной HCl и из эфирного р-ра выделяют **IIа**, выход 60%. Аналогично из IVб, в синтезированы **IIб**, выход 79%, и IIв, т. кип. 123—124°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,49400, d_4^{25} 1,020, ИК-спектр IIв показывает тиоэфирную группу и монозамещ. амид. Б. Дубинин

57496. Тиадиазолы. Часть VI. Производные 5-амино-3-окситиадиазола-1,2,4. Курцер, Тейлор (Thiadiazoles. Part VI. 5-amino-3-hydroxy-1 : 2 : 4-thiadiazole derivatives. Kurzer Frederick, Taylor Sheila A.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 379-386 (англ.)

Замещенные 2-тиоизобиуреты $RNHCSNHC(=NH)OR'$ (**Iа** R = C_6H_5, R' = CH_3; **б** R = C_6H_5, R' = C_2H_5; **в** R = R' = CH_3: **г** R = CH_3, R' = C_2H_5) при окислении Br_2 или H_2O_2 превращаются в соответствующие алкоксиаминотиадиазолы-1,2,4 $RNHC=NC(OR')=NS$ (**IIа—г**). 1-замещ. 2-тиобиуреты $RNHCSNHCONH_2$ (**IIIа** R = C_6H_5, **б** R = CH_3), полученные из **Iа, б или Iв, г** соответственно, циклизуются в этих условиях в $RNHC=NC(OH)=NS$ (**IVа, б**). Na-производные N-арил-N'-цианизотиомочевин $RNHC(SNa)=NCN$ (**Vа** R = C_6H_5; **б** R = C_6H_4-CH_3-*n*) прямо окисляются щел. H_2O_2 в **IVа** и **IV** (R = $C_6H_4CH_3$-*n*) (**IVв**) соответственно. Хим. свойства II и IV согласуются с указанными для них ф-лами. 0,2 моля KOH в 50 *мл* воды, 0,2 моля хлоргидрата (ХГ) O-метилизомочевины и 100 *мл* ацетона и 0,15 моля C_6H_5NCS кипятят 30 мин., быстро отгоняют в вакууме ацетон, остаток выливают на 300 *г* льда и получают **Iа**, выход 71—85%, т. пл. 129—131° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично 0,15 моля C_6H_5NCS и 0,225 моля $H_2NC(OC_2H_5)=NH \cdot HCl$ дают 23,4—26,7 *г* **Iб**, т. пл. 98—99° (из бзл.). 15,7 *г* **Iа** в 150 *мл* спирта и 30 *мл* конц. HCl кипятят 8—12 мин., выливают в 1,2 *л* воды и получают 5,85—6,6 *г* **IIIа**, т. пл. 159—161° (из сп.-петр. эф.); из **Iб** выход 28%; пикрат, т. пл. 129—131° (из сп.). Р-р 6,3 *г* **Iа** в 75 *мл* спирта быстро прибавляют при 35—40° (охлаждение) к 30 *мл* холодного 1 *М* р-ра Br_2 в спирте, добавляют 750 *мл* ледяной воды и отделяют **IIа**, выход 75—85%, т. пл. 158—159° (из ацетона-сп.). Из 0,01 моля **Iа** в 25 *мл* спирта и 6%-ной H_2O_2 (3 раза по 0,01 моля через 3 мин.) получен **IIа**, выход 85—90%; моноацетильное производное, т. пл. 209—210°; монобензоильное производное, т. пл. 180—181° (из ацетона-сп.); тозильное производное не образуется. **Iб** дает **IIв**, выход 75—80% (с Br_2) или 80% (с H_2O_2 в присутствии HCl), т. пл. 167—168° (из сп.). 0,01 моля **IIIа** в 20 *мл* воды (содержащей 0,02 моля NaOH) и 0,015 моля 6%-ной H_2O_2 выдерживают (50°, 5 мин.) и при 0° отделяют (фильтрат А) осадок, из р-ра которого в 75 *мл* горячей воды при подкислении разб. HCl выделяют **IVа**, выход 75%, т. пл. 210—212° (разл.); из фильтрата А при подкислении получают еще 5—10% **IVа**; 0,1 моля цианамида в 6 *мл* воды, 0,1 моля 10 н. NaOH, 0,05 моля C_6H_5NCS и 10 *мл* спирта нагревают (~100°, 18 мин.), добавляют 40 *мл* воды и окисляют (30—40°, 5—10 мин.) 0,075 моля 6%-ной H_2O_2, нагревают (45°, 15 мин.) и при 0° отделяют Na-соль **IVа**, из которой выделяют **IVа**, выход 56%; O-тозильное производное (с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине при 100°, 20 мин.), выход 30%, т. пл. 160—162°; диацетильное производное, выход 72%, т. пл. 253—255° (из ацетона-сп.); дибензоильное производное, выход 50%, т. пл. 182—184° (из бзл.). **IVа** или **IIа** восстанавливаются Zn в водно-спирт. HCl в **IIIа**. Из *n*-$CH_3C_6H_4$-NCS и цианамида получают **IVв**, выход 48%, т. пл. 212—214° (разл.; из ацетона-сп.). К 125 *мл* охлажд. ацетона прибавляют 8—12 мин. 3,22 *г* Na, при 35—40° добавляют 14,4 *г* $H_2NC(OCH_3)=NH \cdot HCl$, затем р-р 8 *г* CH_3NCS в 10 *мл* ацетона, кипятят 30—45 мин., отгоняют ацетон в вакууме, прибавляют 75 *мл* воды, экстрагируют эфиром и спирт. HCl осаждают ХГ **Iв**, выход 65—72%, т. пл. 154—156° (спекается при 145—150°); пикрат **Iв**, т. пл. 154—156° (разл.; из сп.). Аналогично из $H_2NC(OC_2H_5)=NH \cdot HCl$ получают (кипячение 15 мин.) ХГ **Iг**, выход 60—70%, т. пл. 105—106° (разл.; из хлф., добавление эф.); **Iг**, т. пл. 90—91° (из бзл.); пикрат, т. пл. 125—126° (разл.; из сп.). 5,5 *г* **Iв** в 60 *мл* CH_3OH + 12 *мл* конц. HCl кипятят 12—15 мин. и получают **IIIб**, выход 45—52%, т. пл. 174—175° (разл.; из воды). Аналогично **Iг** (в спирте, 18—20 мин.) дает **IIIб**, выход 68%. 3,67 *г* ХГ **Iв** в 10 *мл* теплой воды обрабатывают 20 *мл* 1 *М* р-ра Br_2 в $CHCl_3$ и выделяют из водн. слоя щелочью **IIв**, выход 55—62%, т. пл. 120—121° (из бзл. и CH_3OH); пикрат, т. пл. 155—157° (из 75%-ного сп.). Аналогично из **Iг** получают **IIг**, выход 35% (из водн. слоя) и 45% (из $CHCl_3$-слоя), т. пл. 122—123° (из бзл. и сп.). Из 1 *г* **IIIб** в 20 *мл* CH_3OH и 7,5 *мл* 1 *М* р-ра Br_2 в $CHCl_3$ (т-ра < 30°, выдержка при 0°; 3 часа) получают **IVб**, выход 38%, т-ра плавления зависит от скорости нагревания (переосаждение 3 н. HCl из щел. р-ра; из сп.); пикрат, т. пл. 168—169° (разл.; из 50%-ного сп.); дибензоильное производное, выход 54%, т. пл. 203—204° (разл.; из ацетона-сп.). Часть V см. РЖХим, 1958, 11356. О. Кильдишева

57497. Полиаминотиазолы. Хасимото, Нагаки (Hashimoto Shizunobu, Nagaki Ryuzo), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Sos. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 6, 287—294 (японск.)

Обзор. Библ. 39 назв. О. М.

57498. Оксимеркурирование метилциклогексенов. Парк, Райт (Oxymercuration of the methylcyclohexenes. Park W. R. R., Wrigth George F.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 10, 1088—1096 (англ.)

В то время как при оксимеркурировании (ОМ) 2-метилциклогексена (I) образуются только 1-α-хлормеркур-2-α-окси-2-β-метилциклогексан (II) (α и β обозначают расположение заместителей под и над плоскостью кольца; в дальнейшем перечисляются лишь позиционное и пространственное положение ClHg-, HO- и CH_3-групп в полученных меркурированных циклогексанах), ОМ 3-метилциклогексена (III) приводит к смеси продуктов, из которой выделен 1-α-2-α-3-β (IV). При ОМ 4-метилциклогексена (V) получена смесь 1-β-2-β-4-β (VI), 1-β-2-β-5-β (VII), 1-α-2-α-4-β (VIII) и 1-α-2-α-5-β (IX) с преобладанием **VI и VII**, из которой выделены **VIII и IX**, а наличие **VI и VII** показано фазовым анализом. Отношение

1,4-хлормеркурметилизомера к 1,3-изомеру равно в ней 5 : 1, что показано превращением ее в смесь метилциклогексанонов с последующим хроматографич. разделением их 2,4-динитрофенилгидразонов на бентоните. Строение продуктов ОМ доказано превращением их в метилциклогексаноны р-цией с Na/Hg + H_2O или N_2H_4. Метоксимеркурирование (ММ) **I—III** приводит к в-вам пространственно и позиционно аналогичным продуктам ОМ, что видно из сравнения продуктов ММ с в-вами, полученными при метилировании продуктов ОМ. Смесь эквимолярных кол-в **I** и $Hg(OCOCH_3)_2$ в воде встряхивают 45 мин. и фильтруют в насыщ. р-р NaCl, получают **II**, выход 51%, т. пл. 128—129,5°. Восстановлением 3%-ной Na/Hg в H_2O (2 дня, 0°) **II** переведен в 1-метилциклогексанол, выход 51%, т. пл. 25—26°. Аналогично из **III** получен **IV**, выход 10%, т. пл. 175—175,5°; из **V** получен **IX**, выход 1,7%, т. пл. 164—164,8°, и из водн. р-ра образуется **VIII**, выход 0,5%, т. пл. 142—143°. Действием Na/Hg + H_2O **VIII** переведен в 4-β-метил-α-циклогексанол, выход 85%, т. кип. 80—82°/2 *мм*; 1-нафтилуретан, т. пл. 158,5—159°. Так же из **IX** получен 3-β-метил-α-циклогексанол, выход 80%, т. кип. 75—77°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5479; 1-нафтилуретан, т. пл. 116—118°; *п*-нитробензоат, т. пл. 68—69°. К суспензии $NaOC(CH_3)_3$ (из 0,015 *г-атома* Na) в 65 *мл* абс. толуола прибавляют в токе N_2 0,005 моля α-1-хлормеркур-2-оксициклогексана, перемешивают до растворения, отгоняют в вакууме 15 *мл* р-рителя, остаток обрабатывают 0,015 моля $(CH_3)_2SO_4$, спустя 90 мин. прибавляют 20 *мл* 10%-ного NaOH и еще через 10 мин. толуол отгоняют в вакууме. Остаток фильтруют в 90 *мл* 1,5-ного NaCl и насыщают CO_2, выделяют α-1-хлормеркур-2-метоксициклогексан, выход 90%, т. пл. 113,5—115,5°. Аналогично из **IX** получен 1-α-хлормеркур-2-α-метокси-5-β-метилциклогексан (**X**), выход 77%, т. пл. 88—89°; из **VIII** получен 1-α-хлормеркур-2-α-метокси-4-β-метилциклогексан (**XI**), выход 83%, т. пл. 108—109,2°; из **I** образуется 1-α-хлормеркур-2-α-метокси-2-β-метилциклогексан, выход 75%, т. пл. 83—84°, дипольный момент 4,31 *D*. Растворяют эквимолярные кол-ва **V** и $Hg(OCOCH_3)_2$ в CH_3OH, через 30 мин. выливают в 2%-ный NaCl, после 14 кристаллизаций осадка из CH_3OH выделяют **XI**, выход 3,2%. Фильтрат от первой кристаллизации упаривают на $^1/_3$, оставляют на 3 дня при 0°, фильтруют, вновь упаривают и после 8 кристаллизаций осадка из CH_3OH выделяют 1-β-хлормеркур-2-β-метокси-4-β-метилциклогексан (**XII**), выход 2,9%, т. пл. 89°, дипольный момент 3,97 *D*. Из отдельной порции первоначального фильтрата при −70° спустя 3 дня получен **X**, выход 0,3%. Та же р-ция в присутствии эфирата BF_3 дала 12% **XI** и 7% **XII**. Приведены диаграммы плавкости систем **VIII — IX** и **X — XI**, а также дебаеграмм всех полученных меркуросоединений. Ф. Величко

57499. **Борорганические соединения. VII. Получение диалкилхлорборанов реакцией хлористого бора с триалкилборанами. Диспропорционирование диалкилхлорборанов. Мак-Каскер, Хеннион, Ашби** (Organoboron compounds. VII. Diakylchloroboranes from the reaction of boron chloride with trialkylboranes. Disproportionation of dialkylchloroboranes. McCusker Patrick A., Hennion G. F., Ashby Eugene C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5192—5194 (англ.)

Взаимодействием R_3B (**Ia—г**, здесь и далее **а** R = C_3H_7, **б** R = C_4H_9, **в** R = *изо*-C_4H_9, **г** R = *втор*-C_4H_9) с BCl_3 получены R_2BCl (**IIa—г**). Наряду с **II** вначале, вероятно, образуется $RBCl_2$ (**III**), который, реагируя с избытком **I**, дает **II**, причем скорость последней р-ции значительно превышает скорость р-ции **I** с HCl_2. Это предположение подтверждено получением **IIб** из **Iб** и **IIIб**. **II** диспропорционируются при < 180° и значительно устойчивее R_2BF. Выше 180° имеет место обратимая р-ция: **II** ⇄ **I** + **III**. Бор в **II** обладает меньшей электрофильностью, чем в **III**, что проявляется в отсутствие затруднений при разделении смесей **IIб** и эфира. При р-ции $(C_4H_9)_3B$ (из *трет*-C_4H_9MgCl) (см. сообщение VI, РЖХим, 1958, 50424) с BCl_3 образуется **IIв**. При 50° **Iб** не реагирует с BCl_3. 0,4 моля **Iб** насыщают BCl_3 и нагревают при 160°, продолжая пропускать BCl_3 и отгоняя **IIб**; выделен **IIб** с выходом 91%, т. кип. 47—48°/7 *мм* и 173—174°/747 *мм*. В тех же условиях из **Iв** получают **IIв** с почти колич. выходом, т. кип. 33°/7 *мм* и 156°/747 *мм*, $n^{25}D$ 1,4160, d^{25} 0,8251, из **Iг** получен **IIг**, выход 82%, т. кип. 36—39°/7 *мм* и 160—161°/747 *мм*, $n^{25}D$ 1,4230; ИК-спектр **IIг** отличается от спектров **IIб** и **IIв**. При действии BCl_3 на **Ia** (из *изо*-C_3H_7MgBr) выделена, вероятно, смесь $(н\text{-}C_3H_7)_2BCl$ и $(изо\text{-}C_3H_7)_3BCl$, т. кип. 26—36°/7 *мм*. 0,3 моля **Iб** и 0,3 моля **IIIб** кипятят 48 час.; получено **IIб** с выходом 80% и 12% **Iб**. Медленной перегонкой 180 *г* **IIб** через колонку со стеклянными спиральками выделено 28 *г* **IIIб**, т. кип. 105—109°, 96 *г* фракции с т. кип. 170—174° и 32 *г* **Iб**, т. кип. 210—215°. Перегоняют 4 дня 90 *г* **IIв** через колонку; получено 34 *г* **IIIв**, т. кип. 95—96°, и 40 *г* **Iв**. При перегонке **IIг** 3 дня образуется **IIIг** и **Iг**. П. Аронович

57500. **Борорганические соединения. VIII. Реакция триалкил- и триарилборанов с борным ангидридом. Хеннион, Мак-Каскер, Ашби, Рутковский** (Organoboron compounds. VIII. The reaction of triorganoboranes with boric oxide. Hennion G. F., McCusker P. A., Ashby E. C., Rutkowski A. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5194—5196 (англ.)

Описано получение $(RBO)_3$ (**Ia—е**, здесь и далее **а** R = C_2H_5, **б** R = C_3H_7, **в** R = C_4H_9, **г** R = *изо*-C_4H_9, **д** R = циклогексил, **е** R = C_6H_5) нагреванием R_3B (**IIa—е**) с B_2O_3. Р-ция протекает, вероятно, на поверхности B_2O_3 и в случае **IIв—е** сопряжена с пространственными затруднениями. При взаимодействии B_2O_3 и **II** с α-разветвленными алкильными группами образуются изомерные **I** нормального строения. **Ia—е** не диспропорционируются при < 200°; > 200° они частично разлагаются с образованием B_2O_3 Исходный B_2O_3 обезвожен нагреванием 24 часа при 185°/0,3—0,5 *мм*. **I** получен кипячением эквимолярных кол-в **II** и B_2O_3 и последующей перегонкой. Перечисляются **II**, продолжительность нагревания в часах, полученный **I**, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d^{25}: **IIв**, 40, **Iв**, 69, 133,4—133,6/16, 1,4186 0,8698; $(втор\text{-}C_4H_9)_3B$, 40, **Iв**, —, —, —, —; **IIг**, 72, **Iг**, 83, 116—116,3/15, 1,4130, 0,8550; **IIб**, 2, **Iб**, 52, —, —, —; **IIa**, 24, **Ia**, 23, 156/760, 1,3954, 0,8959; **IIд**, 48, **Iд**, 85, 210—211/8, —, —, т. пл. 91—92°; **IIе**, 48, **Iе**, 85, —, —, —, т. пл. 208—209°. При получении **Ia** к эфирному р-ру продуктов р-ции между C_2H_5Br, Mg и BF_3 прибавляют B_2O_3, отгоняют эфир и кипятят. При р-ции B_2O_3 с $(C_3H_7)_3B$ (из *изо*-C_3H_7MgBr) получен **Iб** с выходом 76%; $(втор\text{-}C_4H_9BO)_3$ кипятят 24 часа; выделен **Iв**; $(трет\text{-}C_4H_9BO)_3$ в этих условиях превращается в **Iг**. П. Аронович

57501. **Диалкилалюминийфториды. Енкнер** (Dialkylaluminiumfluoride. Jenkner Herbert), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 12, 809 (нем.)

Чистый AlR_2F (**I**) легче всего синтезировать взаимодействием AlR_3 с безводн. аморфным AlF_3, полученным при низких т-рах. **I** получен также р-цией AlR_3 с SiF_4, R_2SiF_2, CdF_2, SbF_3, PbF_2. Из R_2AlH и R_3SiF образуются **I** и $HSiR_3$. **I** более термостоек, чем AlR_3; алкилирует фториды при более высоких т-рах, чем AlR_3. Ф. Величко

57502. **Синтез и интрамолекулярные перегруппировки хлорметилпентаметилдисилана и 1-хлорметил-2-**

хлортетраметилдисилана. Кумада, Накадзима, Исикава, Ямамото (Synthesis and intramolecular rearrangements of chloromethylpentamethyldisilane and 1-chloromethyl-2-chlorotetramethyldisilane. Kumada Makoto, Nakajima Jun-ichi, Ishikawa Mituo, Yamamoto Yoshihiro), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 292—295 (англ.)

Хлорметилпентаметилдисилан (I) получен хлорированием фракции из кубовых остатков метилхлорсиланов (продуктов прямого синтеза), содержащей $(CH_3)Cl_2SiSiCl_2(CH_3)$ и $(CH_3)_2ClSiSiCl_2(CH_3)$ с последующей обработкой CH_3MgBr или же хлорированием гексаметилдисилана (II). Из I получен 1-хлорметил-2-хлортетраметилдисилан (III), строение которого подтверждено превращением в 1-хлорметил-2-этилтетраметилдисилан (IV) и расщеплением его действием Br_2 на диметилэтилбромсилан (V) и бромметилдиметилбромсилан (VI). При действии $AlCl_3$ I перегруппировывается в $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2Cl$ (VII), а III в $(CH_3)_2Si(Cl)CH_2Si(CH_3)_2Cl$ (VIII). Отсутствие Si—Si-связи в VII—VIII доказано их устойчивостью к Br_2. Строение VII также подтверждено его спектром комб. расс., а VIII гидролизом в $HO(CH_3)_2SiCH_2Si(CH_3)_2OH$ (IX) и 2,2,4,4,6,6,8,8-октаметил-1,5-диокса-2,4,6,8-тетрасилациклооктан (X). Из 1061 *г* дисилановой фракции, т. кип. 150—160°, в результате хлорирования в свете лампы накаливания при 50—60° получено 1202 *г* продукта, из которого выделено 409 *г* фракции, т. кип. 80—100°/17 *мм*; к р-ру CH_3MgBr (из 3,17 моля CH_3Br) прибавили 170 *г* этой фракции и смесь кипятили 9 час.; получен I, т. кип. 87—87,5°/58 *мм*, 60°/14 *мм*, т. пл. 6—7°, $n^{20}D$ 1,4576, d_4^{20} 0,8837. К 0,27 моля II за 3 часа при 80—90° прибавили 0,27 моля SO_2Cl_2, содержащего 0,2 *г* $(C_6H_5COO)_2$ и нагревали до прекращения выделения SO_2, выход I 42%. Смесь 0,25 моля I и 200 *г* H_2SO_4 (*d* 1,84) перемешивали при 38 ± 2°; через 2 часа выделилось 91% CH_4, смесь охладили до 0° и обработали 0,56 моля NH_4Cl; выход III 70%, т. кип. 79,5°/17 *мм*, т. пл. ~ 9°, $n^{20}D$ 1,4735, d_4^{20} 1,0206. К р-ру C_2H_5MgBr (из 0,28 моля C_2H_5Br) прибавили 0,22 моля III и смесь кипятили 8 час.; после обычной обработки выделен нерастворимый в конц. H_2SO_4 IV, выход 68%, т. кип. 79°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4662, d_4^{20} 0,8933. К р-ру 0,098 моля IV в 30 *г* C_2H_5Br постепенно прибавили р-р 0,1 моля Br_2 в 30 *г* C_2H_5Br (от 20° до кипения), через 3 часа (кипячение) выход V 99%, т. кип. 110—110,5°, выход VI 32%, т. кип. 154°. К 0,22 моля I за 10 час. прибавлен 1 *г* $AlCl_3$ (бурная р-ция), после нагревания (3 часа, 100°) выход VII 82%, т. кип. 153°, $n^{20}D$ 1,4322, d_4^{20} 0,8846. Аналогично из 0,25 моля III и 1,8 *г* $AlCl_3$ получен VIII, выход 50%, т. кип. 58°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4483, d_4^{20} 1,013. К смеси 100 *мл* водн. р-ра 5 *г* NaOH и 50 *мл* эфира при перемешивании за 4 мин. при 0° прибавили р-р 0,05 моля VIII в 100 *мл* эфира; выход IX 68%, т. пл. 86,5—87°, выход X 0,21 *г*, т. пл. 27°.

А. Берлин

57503. Тетразамещенные силаны с высшими жирными и фенильными группами. Мин, Гилман (Tetrasubstituted higher aliphatic and phenyl silanes. Meen R. H., Gilman Henry), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 314—316 (англ.)

Взаимодействием хлорсиланов с Li-органич. соединениями получены следующие в-ва (перечисляются исходный хлорсилан, продолжительность р-ции в часах, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, R везде = C_6H_5): R_3SiCl (I), 10, $R_3SiC_8H_{17}$-*н*, 76, 182/0,02, —, —, т. пл. 73—75° (из абс. сп.); I, 2, $R_3SiCH(CH_3)C_6H_{13}$, 44, 153—155/0,04, 1,5748, 1,009; I, 18, $R_3SiCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$, 50, 163—166/0,03, 1,5734, 1,005; I, 12, $R_3SiCH_2CH_2C_6H_{11}$, 63 168/0,03, —, —, т. пл. 58—59° (из абс. сп.); R_2SiCl_2 (II), 12, $R_2Si(C_8H_{17}$-*н*$)$, 59, 198/0,12, 1,5191, 0,919; II, 2, $R_2Si[CH(CH_3)C_6H_{13}]_2$, 86, 186/0,5, 1,5266, 0,931; II 6, $R_2Si[CHCH(C_2H_5)C_4H_9]_2$, 79, 187/0,03, 1,5527, 0,993; $RSiCl_3$ (III), 12, $RSi(C_8H_{17}$-*н*$)_3$, 80, 181/0,02, 1,4841, 0,862; III, 18, $R_2Si[CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_3$, 70, 156—157/0,01, 1,4890, 0,875; III, 12, $RSi(CH_2CH_2C_6H_{11})_3$, 76, 188/0,02, 1,5235, 0,954; $SiCl_4$, 18, $Si(C_8H_{17}$-*н*$)_4$ 63, 192/0,15, 1,4589, 0,822; $SiCl_4$, 24, $Si[CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_4$, 50, 143/0,5, 1,4619, 0,842; $SiCl_4$, 18, $Si(CH_2CH_2C_6H_{11})_4$, 68, 206/0,02, —, —, т. пл. 146—147° (из бзл.-абс. сп., 1 : 1); *н*-$C_{12}H_{25}SiCl_3$, 24, *н*-$C_{12}H_{25}Si$-$(CH_2CH_2C_6H_{11})_3$, 57, 211/0,02, 1,4885, 0,894. В типичном опыте к взвеси 0,19 моля I в 235 *мл* эфира при т-ре от —20 до —10° прибавляют за 15 мин. эфирный р-р 0,21 моля *н*-$C_8H_{17}Li$ (IV), по достижении т-ры ~ 20° смесь перемешивают 10 час. и после обычной обработки выделяют продукт р-ции. К р-ру 0,083 моля $SiCl_4$ в 170 *мл* эфира (—20°) быстро прибавляют р-р 0,39 моля IV, через 10 час. (~20°) нагревают 8 час. и выделяют продукт р-ции обычным образом.

Я. Комиссаров

57504. Получение циклогексилтрифенилсилана. Гилман, Майлс (The preparation of cyclohexyltriphenylsilane. Gilman Henry, Miles David H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 611—613 (англ.)

Циклогексилтрифенилсилан (I) синтезирован из $C_6H_{11}SiCl_3$ (II) и C_6H_5Li, из трифенилхлорсилана (III) и $C_6H_{11}Li$ и из трифенилсилана (IV) и циклогексена (V). К р-ру 0,196 моля 96%-ного C_6H_5Li в тетрагидрофуране при —70° прибавляют 38,8 ммоля II; через 16 час. (при —70°), 12 час. (—30°), 12 час. (25—28°) и 12 час. (кипячение) выход I 34,5%, т. пл. 145—146° (из сп.). При р-ции в эфире выход I 26,3%. К 0,1 моля Li в 50 *мл* *н*-пентана прибавляют при кипячении р-р 0,05 моля $C_6H_{11}Cl$ в 50 *мл* *н*-пентана; после кипячения 16 час. р-р $C_6H_{11}Li$ (выход 28,3) прибавляют к 12 ммолям III и смесь перемешивают 48 час.; выделено 19,5% I. Смесь 63 ммолей IV, 0,126 моля V и 0,1 *мл* 0,1 *M* $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в *изо*-C_3H_7OH кипятят 96 час.; получено очень немного неочищ. I.

А. Берлин

57505. Расщепление симметрично замещенных дисиланов литием в тетрагидрофуране. Гилман, Лихтенуолтер (Cleavage of symmetrically substituted disilanes by lithium in tetrahydrofuran. Gilman Henry, Lichtenwalter Glen D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 608—611 (англ.)

При действии Li в тетрагидрофуране (I) гексафенилдисилан (II), 1,2-диметил-1,1,2,2-тетрафенилдисилан (III) и 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дифенилдисилан (IV) расщепляются с образованием соответственно трифенилсилиллития (V), диметилфенилсилиллития (VI) и метилдифенилсилиллития (VII), которые без выделения вводились в р-цию с триметилхлорсиланом (VIII) или с трифенилхлорсиланом (IX). Из V и VIII получен 1,1,1-триметил-2,2,2-трифенилдисилан (X), из VI и VIII пентаметилфенилдисилан (XI), из VI и IX 1,1-диметил-1,2,2,2-тетрафенилдисилан (XII), из VII и VIII 1,2,2,2-тетраметил-1,1-дифенилдисилан (XIII), из VII и IX метилпентафенилдисилан (XIV). Последний также синтезирован из пентафенилхлордисилана (XV) и CH_3Li. При прибавлении же хлорсиланов к производным силиллития получались в результате перераспределения Li и Cl почти исключительно симметричные дисиланы. Приведены соображения о механизме рассматриваемых р-ций. К 29 ммолям II и 0,43 моля Li добавляют 150 *мл* I и через 3 часа (20°) р-р V фильтруют через стеклянную вату. 25 *мл* этого р-ра прибавляют к р-ру 2 *мл* VIII в 25 *мл* I, выход X 79%, т. пл. 108—109° (из сп.). Если до р-ции с VIII р-р V выдерживают (20 час., 20° или кипячение 24 часа), то выход X соответственно 74 и 6%. Из 37 ммолей III, 0,2 моля Li и 100 *мл* I (5,5 часа,

20°) получено 92 *мл* р-ра **VI**. 46 *мл* этого р-ра прибавляют к р-ру 5 *мл* **VIII** в 50 *мл* **I**; выход **XI** 47%, т. кип. 113—114,5°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,5056, d_{20}^{20} 0,8738. 46 *мл* того же р-ра **VI** прибавляют к р-ру 85 ммолей **IX** в 100 *мл* I; кроме 12,2 *г* трифенилсиланола, т. пл. 153—156°, выделены **II**, выход 2,3%, т. пл. 367—369°, и **XII**, выход 45%, т. пл. 84—85° (из сп.). При прибавлении IX к VI получено 35% **II** и 71% **III**. Аналогичные результаты получены при прибавлении р-ра 14,8 ммоля IX в 30 *мл* I к смеси р-ров **V** и **VI** (соответственно из 7,4 ммоля II и 7,4 моля III). Из 12,7 ммоля **IV** и 0,1 моля Li в 70 *мл* **I** (1 час. 20°) получено 76 *мл* р-ра VII. По прибавлении 46 *мл* этого р-ра к р-ру 3 *мл* VIII в 50 *мл* I выделен **XIII**, выход 74%, т. кип. 81,5—82°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5606, d_{20}^{20} 0,9678. Аналогично из 30 *мл* р-ра **VII** и 0,01 моля **IX** в 50 *мл* **I** получен XIV, выход 66%, т. пл. 148—149° (из сп.). При прибавлении IX к **VII** получено 27% **II** и немного трудноразделимой смеси **IV** и **XIV**. К 20 *мл* р-ра CH_3Li в эфире (из 16,1 ммоля CH_3J и 0,1 моля) прибавляют 6,3 ммоля XV; через 1 час (20°) выделено 42% **XIV**.

А. Берлин

57506. **О силикоаминокислотах и эфирах силазанкарбоновых кислот. Сообщение 2. Производные аминокислот, содержащие кремний. Биркофер, Риттер** (2. Mitteilung über Silico-aminosäuren und Silazan-carbonsäureester; Siliciumhaltige Aminosäurederivate. Birkofer Leonhard, Ritter Alfred), Liebigs Ann. Chem., 1958, **612**, № 1—3, 22—33 (нем.)

При взаимодействии триметилхлорсилана (**I**) с этиловыми эфирами (ЭЭ) аминокислот: глицина (**II**), DL-норвалина, L-лейцина, β-аланина или DL-β-аминомасляной к-ты синтезированы ЭЭ силазанкарбоновых к-т $(CH_3)_3SiNHCH(R)COOC_2H_5$ [**IIIа—в**, где **а** R = H, **б** $R = CH_2CH_2CH_3$, **в** $R = CH_2CH(CH_3)_2$] и $(CH_3)_3SiNHCH(R)CH_2COOC_2H_5$ (**IIIг, д**, где **г** R = H, **д** $R = CH_3$). При действии C_6H_5COOH на **IIIа** или **IIIг** образуются соответственно полиглицин (**IV**) и поли-β-аланин (V), но **IIIб** и **IIIв** дали при этом производные 3,6-диоксопиперазина (**VI**): 2,5-ди-*н*-пропил-**VI** (VII) и 2,5-диизобутил-**VI** (**VIII**). При действии $(CH_2COOH)_2$ на **IIIа** образуется кислый сукцинат **II** (IX). Из **IIIа** и спирта также образуется **IV**, а из **IIIв** и (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ образуется **VIII**. При действии $(CH_3)_2SiCl_2$ (X), CH_3SiCl_3 (**XI**) и $SiCl_4$ на **II** получены IV и соответственно диметилдиэтоксисилан (**XII**), метилтриэтоксисилан (**XIII**) и $Si(OC_2H_5)_4$ (**XIV**). $ClCH_2Si(CH_3)_2Cl$ (**XV**) превращен действием CH_3MgBr в силиконеопентилхлорид (**XVI**), из которого конденсацией с ацетаминомалоновым эфиром (**XVII**) получен силиконеопентилглицин (**XVIII**). Р-цией Гриньяра из **XVI** и **XV** получен $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2Cl$ (**XIX**), превращенный в соответствующий йодид (**XX**). Конденсацией **XX** с **XVII** синтезирован ω-триметилсилилсиликонеопентилглицин (**XXI**). К р-ру ЭЭ аминокислоты в 5—10-кратном кол-ве эфира по каплям прибавляли эфирный р-р **I**; после отделения хлоргидрата ЭЭ аминокислоты без доступа влаги выделяли IIIа—д (перечислены кол-во ЭЭ аминокислоты в *г*, кол-во **I** в *г*, выход **III** в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): IIIа, 26,7, 14,1, 34, 68—71/13, —; **IIIб**, 13,9, 5,2, 74, 81—82/19, 1,4319; **IIIв**, 29, 10, 51, 107—112/12, —; **IIIг**, 30,8, 9,6, 55, 96—100/14 —; **IIIд**, 14,5 6, 62, 90—95/20, 1,4227. К р-ру 6,7 *г* C_6H_5COOH в 20 *мл* диоксана прибавляли 9,6 *г* **IIIа** и смесь кипятили 20 мин.; выделено 1 *г* IV, т. разл. 305° мол. в. ~2700. Аналогично из 1 *г* IIIг (12 час., кипячение) получен 1 *г* **V**, мол. в. ~600. 7 *г* **IIIб** и 3,9 *г* C_6H_5COOH в 10 *мл* диоксана кипятили 2 часа; выделен **VII**, т. пл. 269° (из сп.). Аналогично **IIIв** превращен (24 часа, кипячение) в VIII, т. пл. 268° (из воды). К р-ру 1,7 *г* $(CH_2COOH)_2$ в 20 *мл* диоксана прибавляли 5 *г* **IIIа**, выпал **IX**, т. пл. 118° (из сп.). После кипячения 8 час. 7 *г* **IIIа** и 5,4 *г* абс. спирта получено 3 *г* **IV**, т. пл. 298°, мол. в. ~600. Другим путем **VIII** получен кипячением IIIв с р-ром (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в *изо*-C_3H_7OH 60 час. К р-ру 31,5 *г* ЭЭ II в 300 *мл* петр. эфира по каплям прибавляли р-р 9,7 *г* **X** в 50 *мл* петр. эфира, выпал хлоргидрат ЭЭ **II**; через 16 час. (20°) выделено немного **IV** и **XII**, т. кип. 108°. Аналогично из ЭЭ **II** и **XI** получены **IV** и **XIII**, т. кип. 43—44°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,3832, а из **II** и $SiCl_4$ получены **IV** и **XIV**, т. кип. 59°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,3843. К р-ру 143 *г* **XV** в 50 *мл* эфира медленно прибавляли р-р CH_3MgBr (из 24 *г* Mg); после обычной обработки выход **XVI** 61%, т. кип. 97°. К р-ру Na-соли **XVII** [из 16,9 *г* **XVII**, 30 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 1,87 *г* NaH] прибавили 10,5 *г* **XVI** и смесь кипятили 22 часа; получено 6,5 *г* силиконеопентил-**XVII**, т. кип. 154—156°/18 *мм*, который кипятили с 40 *мл* 40%-ной HBr; выделено 200 *мг* **XVIII**, т. разл. 240° (из сп.). Р-р, образовавшийся из 61 *г* **XVI** и 12,5 *г* Mg в 150 *мл* эфира, прибавляли по каплям к р-ру 71,5 *г* **XV** в 50 *мл* эфира; после отгонки р-рителя и нагревания остатка (8 час., 100°) выход **XIX** 29,1%, т. кип. 71—74°/11 *мм*. Из 28,3 *г* XIX и 44 *г* NaJ в 150 *мл* ацетона (25 час., кипячение) получен **XX**, выход 76%, т. кип. 97—103°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4956, d_4^{20} 1,2717. Смесь Na-соли **XVII** [из 7,5 *г* **XVII** и 0,8 *г* NaH в 20 *мл* $HCON(CH_3)_2$] и 9,6 *г* **XX** кипятили 50 час.; продукт р-ции нагревали 7 час. с 25 *мл* 40%-ной HBr; выделено 200 *мг* **XXI**, т. разл. 263° (из CH_3OH). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 23074.

А. Берлин

57507. **Галогенсодержащие мономерные силаны. Гудман, Силверстейн, Гулд** (Halogen-containing silane monomers. Goodman Leon, Silverstein Robert M., Gould Constance Willard), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 596—597 (англ.)

Получены продукты присоединения галогенсиланов к реактивам Гриньяра, галогенированных диенов к винил- и аллилсиланам по Дильсу — Альдеру и полигалогенметанов к винилсиланам. Реактив Гриньяра (из 0,4 моля *м*-$BrC_6H_4CF_3$ и 0,4 моля Mg в 200 *мл* эфира) добавляют к 2 молям $CH_2 = CHSiCl_3$ (10—15°, 2 часа) через 12 час. (20—25°) из фильтрата выделяют *м*-$CF_3C_6H_4Si(Cl_2)CH{=}CH_2$, выход 57,5%, т. кип. 91—92°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4755 и (*м*-$CF_3C_6H_4)_2Si(Cl)CH{=}CH_2$, выход 5,2%, т. кип. 124—129°/3 *мм*. К 0,1 моля гексахлорциклопентадиена (I), нагретого до кипения, прибавляют 0,1 моля $(CH_2{=}CH)CH_3Si(OC_2H_5)_2$, смесь нагревают 12 час. при 135—150°, выделено в-во (**II**), выход 79%, т. кип. 120—138°/2 *мм* (возможно смесь *цис-транс*-изомеров). Аналогично из **I** и $(CH_2{=}CHCH_2)CH_3SiCl_2$ (100—120°) получен (**III**), выход 57, т. кип. 135—137°/0,7 *мм*. К 0,05 моля галогенметана прибавляют 0,025 моля $(CH_2{=}CH)C_6H_5SiCl_2$ и 0,1 *г* $(C_6H_5COO)_2$ (90°, 15 мин.) и смесь нагревают 2 часа при 90° в атмосфере N_2; таким образом получены $C_6H_5(CHBrCH_2CCl_3)SiCl_2$, выход 64%, т. кип. 120—126°/2 *мм*, и $C_6H_5(CHBrCH_2CBr_3)SiCl_2$, выход 64%, т. кип. 175°/1 *мм*.

Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2, R

II $R = Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$

III $R = CH_2Si(CH_3)Cl_2$

Г. Моцарев

57508. **О би- и полициклических азуленах. XXX. Синтез кремнийсодержащих азуленов. Трейбс, Грюндель** (Über bi- und polycyclische Azulene. XXX. Synthese von siliciumhaltigen Azulenen. Treibs Wilhelm, Gründel Klaus), Chem. Ber., 1958, **91**, № 1, 143—148 (нем.)

Из 1-(триэтилсилил)- индена (I) через 1-(триэтилсилил)-индан (II) синтезирован 1-(триэтилсилил)-

14*

азулен (III), причем одновременно образуется незамещ. азулен (IV). Аналогично из 9-(триэтилсилил)-флуорена (V) синтезирован 3-(триэтилсилил)-1,2-бензазулен (VI). Исследованы УФ-спектры и полярографич. восстановление полученных в-в. От р-ра C_2H_5MgBr (из 38 *г* C_2H_5Br) отогнали эфир и заменили 200 *мл* толуола; после прибавления 40 *г* индена смесь кипятили в N_2 10 час., прибавляли 50 *г* $(C_2H_5)_3SiCl$ (VII) и снова нагревали (20 час., 120°); выход I 65%, т. кип. 135°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5417, d_4^{20} 0,948. Гидрированием в спирте с Pd/C I превращен в II, выход 95%, т. кип. 136°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5254, d_4^{20} 0,943. Р-р CH_2N_2 (из 7 *г* нитрозометилмочевины) в 100 *мл* C_6H_{12} прибавляли по каплям при 140—150° к 5 *г* II; продукт р-ции растворяли в 50 *мл* C_6H_{12} и р-р нагревали с 2 *г* хлоранила (30 мин., 50°); после очистки растворением в 8,5-ной HCl и хроматографированием над Al_2O_3 выделен жидкий III; тринитробензолат (ТНБ), т. пл. (из сп.). Одновременно получен IV, т. пл. 98°; ТНБ, т. пл. 166°. Соотношение III : IV = 2 : 1. К р-ру 34 *г* флуорена в 140 *мл* эфира прибавляли р-р *н*-C_4H_9Li (из 4,3 *г* Li и 34 *г* *н*-C_4H_9Br); после кипячения 16 час. к смеси прибавляли р-р 28 *г* VII в 100 *мл* эфира и кипятили еще 2 часа; выход V 67%, т. кип. 182°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5933, d_4^{20} 1,018. Аналогично III из 5 *г* V и CH_2N_2 получен жидкий VI; ТНБ, т. пл. 104—105,5° (из сп.). Одновременно образуется 1,2-бензазулен, т. пл. 190° (из сп.) (ТНБ, т. пл. 153°), и азулен невыясненного строения, т. пл. 283° (разл.; из сп.). Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1958, 11229. А. Берлин

57509. **Диметиламинодиметилфосфин. Берг, Слота** (Dimethylaminodimethylphosphine. **Burg Anton B., Slota Peter J., Jr**), J. Amer. Chem. Soc., 1958 80, № 5, 1107—1109 (англ.)

Синтезирован $(CH_3)_2NP(CH_3)_2$ (I) действием CH_3MgBr (II) на $(CH_3)_2NPCl_2$ (III). Действием HCl I превращен в $(CH_3)_2PCl$ (IV). Последний р-цией с $(CH_3)_2NH$ (V) образует I. Из I и CH_3J получен йодметилат I с т. пл. 315—320° (разл.), действием на который HgJ_2 получен $(CH_3)_2NP(CH_3)_3 \cdot HgJ_3$, т. пл. > 300° (разл.). При действии NH_3 на I образуются V, $[(CH_3)_2P]_2NH$ (VI) и $[(CH_3)_2P]_3N$ (VII). К 6,3 моля V в равном объеме абс. эфира медленно добавляют 3,6 моля PCl_3 в 5 объемах эфира, выход III 76%, т. кип. 150°. К 0,48 моля III в 650 *мл* эфира в атмосфере N_2 добавляют при т-ре от —78 до —16° за 15 мин. 1,1 моля II в 400 *мл* эфира, перемешивают 1 час при ~ 20° и кипятят еще 90 мин., выход I 48%, т. кип. 99,3°, т. пл. —97°. При р-ции III с избытком II в $(н\text{-}C_4H_9)_2O$ при 35° получен с выходом 62% $P(CH_3)_3$, который является также главным продуктом р-ции PCl_3 и II. Добавлением за 90 мин. эфирного р-ра 1,5 моля PCl_3 к 9,8 моля V в эфире получен с выходом 73% $[(CH_3)_2N]_3P$, т. кип. 163,5°, d_0 0,911. Из 4,35 ммоля I и 8,704 ммоля HCl (газ) под высоким вакуумом при —78° с последующим нагреванием до ~ 20° получен IV, выход 97%, т. пл. от —1,4 до 1,0°, т. кип. (вычисл.) 71—73°. При р-ции образуется также неустойчивый аддукт $(CH_3)_2PCl \cdot HCl$. Нагреванием 8 час. от —78 до ~ 20° 0,437 ммоля IV и 0,947 ммоля V получен с выходом 92% I. 22,57 ммоля I и 3,13 ммоля NH_3 нагревают 22 часа в запаянной трубке при 46°, получено 1,995 ммоля VI т. пл. 39—40° и 0,65 ммоля VII. С. Иоффе

57510. **Фосфорорганические соединения. VII. Получение четвертичных арилфосфониевых солей диазометодом. Хорнер, Хофман. IX. Четвертичные арилфосфониевые соли, полученные «методом кобальтовых солей». Хорнер, Хофман. X. Расщепление смешанных замещенных гидроокисей тетраарилфосфония. Хорнер, Хофман, Виппель, Хассель. XI Доказательство строения «аддукта Шёнберга». Хофман, Хорнер, Хассель. XII. Окиси фосфинов как реагенты для получения олефинов. Хорнер, Хофман, Виппель. XIII. Получение фосфиновых кислот из окисей фосфинов. Хорнер, Хофман, Виппель. XIV. Аддукты из третичных фосфинов и карбониевых солей. Хорнер, Ниппе. XV. Получение некоторых новых алкиленфосфинов и алкиленарсинов. Хорнер, Эдигер** (Phosphororganische Verbindungen. VIII. Quartäre Arylphosphoniumsalze nach der «Diazomethode». **Horner Leopold, Hoffmann Hellmut**. IX. Quartäre Arylphosphoniumsalze nach der «Kobaltsalz-Methode». **Horner Leopold, Hoffmann Hellmut**. X. Zum Spaltungsverlauf gemischt substituierter Tetraaryl-phosphonium-hydroxyde. **Horner Leopold, Hoffmann Hellmut, Wippel Hans G., Hassel Günther**. XI. Strukturbeweis des «Schönberg-Adduktes». **Hoffmann Hellmut, Horner Leopold, Hassel Günther**. XII. Phosphinoxyde als Olefinierungsreagenzien. **Horner Leopold, Hoffmann Hellmut, Wippel Hans G.** XIII. Darstellung von Phosphinsäuren aus Phosphinoxyden. **Horner Leopold, Hoffman Hellmut, Wippel Hans G.** XIV. Addukte aus tertiären Phosphinen und Carboniumsalzen. **Horner Leopold, Nippe Burkhard**. XV. Darstellung einiger neuer Phosphin- und Arsinalkylene. **Horner Leopold, Oediger Hermann**), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 45—49, 50—52, 52—57, 58—60, 61—63, 64—67, 67—75; № 2, 437—442 (нем.)

VIII. Реакцией $(C_6H_5)_3P$ (I) с ArN_2X (II) в буферном р-ре CH_3COONa получены через промежуточные $[ArNHNHP(C_6H_5)_3]X$ (III) четвертичные соли $[ArP(C_6H_5)_3]X$ (IV) с выходом 40—80%. В спирт. среде и в кислом водн. р-ре II без CH_3COONa р-ция останавливается на стадии образования III. Для полученных IV (X = J) указаны Ar, т. пл. в °С: C_6H_5, 337; *п*-$NO_2C_6H_4$ (V), 228 (разл.), хлорид, 139—140; *м*-$NO_2C_6H_4$ (VI), 215 (разл.); *о*-$NO_2C_6H_4$, 230 (разл.); *о*-ClC_6H_4, 242—244; *п*-ClC_6H_4, 216,5—217; *п*-BrC_6H_4, 210—212; *п*-$C_2H_5OOCC_6H_4$, 204 (разл.); *п*-$CH_3C_6H_4$, 207—209; *м*-$CH_3C_6H_4$, 187—190; 1-$C_{10}H_7$, 277,5—278,5, перхлорат, 227—228; 2-$C_{10}H_7$, 256—257, хлорид, 231; $[(C_6H_5)_2(п\text{-}CH_3C_6H_4)_2P]J$, 201—202, моногидрат, т. пл. от 110°; $[(п\text{-}CH_3C_6H_4)_3(C_6H_5)P]J$, 196—197; $[(п\text{-}CH_3C_6H_4)_2(C_6H_5) \cdot (п\text{-}NO_2C_6H_4)P]J$, т. пл. от 143° (разл.). Синтез IV связан с промежуточным образованием переходных радикалов, что подтверждено полимеризацией $CH_2=CHCN$, введенного в реакционную смесь. К р-ру $C_6H_5N_2Br$ (из 25 ммолей анилина) добавляют 25 ммолей I в 50 *мл* этилацетата, через 18 час. получен III ($Ar = C_6H_5$), выход 22%, т. пл. 225—226°, и $(C_6H_5)_3PO$, выход 60%. 5 *г* *п*-нитробензолантидиазотата Na суспендируют при 30° с 0,01 моля I в 90 *мл* этилацетата и 10 *мл* CH_3COOH, по окончании выделения N_2 добавляют 100 *мл* воды и $HClO_4$, выход перхлората V 58%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 26893.

IX. При действии RMgX на CoX_2 в присутствии ArBr образуется радикал Ar, реагирующий с прибавленным I в сторону IV. RMgX играет роль восстановителя и может быть заменен $LiAlH_4$. В р-ре 0,05 моля I и 0,1 моля C_6H_5Br в 75 *мл* эфира суспендируют 5 ммолей $CoCl_2$, в атмосфере N_2 добавляют 2 н. эфирный р-р 0,05 моля C_6H_5MgBr, после нагревания 3 часа, разложения 2 н. HCl и добавления NaJ получен $(C_6H_5)_4PJ$ (VII), выход 55%, и дифенил с выходом 85%. При р-ции с C_2H_5MgBr выход VII 43%. Добавляют по каплям без доступа воздуха к р-ру 0,05 моля C_6H_5Br, 25 ммолей I и 0,01 моля $CoCl_2$ в 50 *мл* эфира, 0,5 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* эфира, нагревают 2 часа, после обычной обработки выход VII 4%. Приводятся для IV

(X = J) Ar, т. пл. в °C: α-пиридил, 253 (разл.); n-$C_6H_5C_6H_4$, 241—243; n-$CH_3OC_6H_4$ (**VIII**), 209; *м*-$CH_3OC_6H_4$ (**IX**), 204—205; 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (**X**), 202—205; $[(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2P]J$, т. пл. 206°.

X. Исследована склонность к расщеплению **IV** (X = OH). Установлено более легкое отщепление следующих Ar, имеющих положительную константу Хамметта, по сравнению с C_6H_5: *о*-, *м*- и n-$NO_2C_6H_4$ > > n-ClC_6H_4 > n-$C_2H_5OOCC_6H_4$ > n-$C_6H_5C_6H_4$ > 1-$C_{10}H_7$ > > 2-$C_{10}H_7$. Труднее, чем C_6H_5, отщепляются следующие Ar с отрицательной константой Хамметта (исключение *м*-$CH_3OC_6H_4$): n- и *м*-$NH_2C_6H_4$ < n- и *м*-$CH_3C_6H_4$ < < n- и *м*-$CH_3OC_6H_4$ < n- и *м*-HOC_6H_4. При попытке расщепления n-$HOC_6H_4P(C_6H_5)_3Br$ (**XI**) получен бетаиноподобный n-$(C_6H_5)_3P^+C_6H_4O^-$ (**XII**), образующий при действии HBr исходный **XI**, а при действии CH_3J образующий VIII, т. пл. 216—218°. Приводятся Ar в исходном **IV**, Ar в продуктах отщепления — в ArH и в $Ar(C_6H_5)_2PO$, выход последнего в %, т. пл. в °C: *м*-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, *м*-$CH_3OC_6H_4$, 90, 112—113; n-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, n-$CH_3OC_6H_4$, 87 (неочищ.), 112—113; *м*-HOC_6H_4, C_6H_5, *м*-HOC_6H_4, 80, 158—160; *м*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, *м*-$CH_3C_6H_4$, 90, 123—124; n-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, n-$CH_3C_6H_4$, 90, 129—130; n-BrC_6H_4, C_6H_4Br, C_6H_5, 90, 156; n-ClC_6H_4, C_6H_4Cl, C_6H_5, 93, 156; n-$NH_2C_6H_4$, C_6H_5, n-$NH_2C_6H_4$, 95 (неочищ.), 235; *м*-$NH_2C_6H_4$, C_6H_5, *м*-$NH_2C_6H_4$, 98 (неочищ.), 160—161; n-$NO_2C_6H_4$, $C_6H_4NO_2$, C_6H_5, 70, 156; *м*-$NO_2C_6H_4$, $C_6H_4NO_2$, C_6H_5, 100, 156; *о*-$NO_2C_6H_4$, $C_6H_4NO_2$, C_6H_5, 97, 156; n-$C_2H_5OOCC_6H_4$, $C_6H_4COOC_2H_5$, C_6H_5, 100, 156; α-пиридил, C_5H_4N (100%), C_6H_5, 82, 156; 1-$C_{10}H_7$, $C_{10}H_7$ (100%), C_6H_5, 75, 156; 2-$C_{10}H_7$, $C_{10}H_7$ (100%), C_6H_5, 70, 156; n-$C_6H_5C_6H_4$, $C_{12}H_9$ (78%), C_6H_5, 84, 156. Из $[(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3(C_6H_5)P]OH$ получена смесь C_6H_6 и толуола. Из $[(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2(C_6H_5)_2P]OH$ получены C_6H_6 и $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2(C_6H_5)PO$, выход 85%, т. пл. 81—83°. Из $[(n\text{-}NO_2C_6H_4)(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2(C_6H_5)P]OH$ получены $C_6H_5NO_2$ и $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2(C_6H_5)PO$. **IV** (Ar = n-$NH_2C_6H_4$, X = J) (**XIII**) получен каталитич. гидрированием **V** в CH_3OH со скелетным Ni, выход 70%, т. разл. 321—323° (из водн. CH_3OH); бромид, т. разл. 316—322°. XI получен диазотированием **XIII** (X = Br), выход 40%, расплывается при 248°, становится прозрачным при 262° (из воды). *м*-Изомер **XIII** получен восстановлением VI, выход 93%, т. пл. 315—316° (разл.). Нагреванием 5 час. при 190—200° смеси 2,5 *г* **IX** с 7,5 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ и 5—15% лед. CH_3COOH с последующей обработкой NaJ и водой получено 0,73 *г* *м*-$HOC_6H_4P(C_6H_5)_3J$, т. пл. 270°. Расщепление **IV** проводят кипячением с избытком 20%-ного NaOH и отгонкой ArH с паром. К р-ру 0,1 *г* **XI** в 2,5 *мл* воды добавляют 2,5 *мл* 2 н. NaOH, получено 0,07 *г* дигидрата **XII**, т. пл. ~ 310°.

XI. Доказано строение «аддукта Шёнберга» (продукт присоединения I к n-хинону), гидройодид которого оказался идентичен продукту деметилирования X; следовательно аддукт имеет строение 2-(O^-)-5-(OH)$C_6H_3P^+(C_6H_5)_3$ (**XIV**) и его йодгидрат 2,5-$(HO)_2C_6H_3P(C_6H_5)_3J$ (**XV**). Нагреванием 0,01 моля n-нафтохинона и 0,01 моля I в 25 *мл* CH_3OH получен аддукт, выход 88%, т. пл. 161—162° (разл.). Из эквимолярных кол-в хиноназина и I в C_6H_6 через 12 час. получен аддукт, выход 79%, т. пл. 208° (разл.). Нагреванием при 100° 2,6 *г* I с 2 *мл* конц. HCl и 20 *мл* 3%-ного р-ра CH_2O с последующим добавлением 3 *г* NaJ получен **IV** (Ar=CH_2OH, X=J), выход 78%, т. пл. 170—177° (разл.). Окислением 0,01 моля **XIV** в 25 *мл* лед. CH_3COOH 0,02 моля Br_2 в 5 *мл* лед. CH_3COOH получено 1,6 *г* $COCH{=}CHCOCH{=}CP^+(C_6H_5)_3Br$, т. пл. 305—308° (разл.). Окислением 2 ммолей **XIV** в CH_3OH нагреванием с 4 ммолями J_2, получено 0,8 *г* в-ва $C_{28}H_{20}O_2PJ_3$, т. пл. 171° (разл.). 0,4 *г* **X** нагревают 5 час. при 190—200° с 1,2 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ и небольшим кол-вом лед. CH_3COOH, добавляют воду и 2 *г* NaJ, выделен **XV**, т. пл. 270—274° (разл.). ИК-спектры **XV**, полученного по обоим методам, близки между собой.

XII. Окиси фосфинов типа $R_2P({=}O)CH_2R'$ (**XVI**) содержат активный Н и реагируют в присутствии $NaNH_2$ с кетонами $R''_2C{=}O$ с образованием $R_2P({=}O)ONa$ и $R''_2C{=}CHR'$. Обсуждается механизм р-ции, связанный с промежуточным образованием «илида» (см. РЖХим, 1957, 60638). В р-цию с кетонами в тех же условиях вступают также $(RO)_2P({=}O)CH_2R'$ (**XVII**) с образованием $(RO)_2P({=}O)ONa$ и олефина. Нагревают 4 часа 0,01 моля $(C_6H_5)_2P(CH_3)O$ (**XVIII**) с 0,01 моля бензофенона (**XIX**) и 1 *г* $NaNH_2$ в 15 *мл* C_6H_6, после разложения водой и подкисления выделены $(C_6H_5)_2P(O)OH$ (**XX**), выход 96%, и $(C_6H_5)_2C{=}$ $={CH_2}$, выход 70%. Из 0,01 моля $(C_6H_5)_2P(C_2H_5)O$ и **XIX** получены **XX** с выходом 51% и 1 *г* $(C_6H_5)_2C{=}$ $={CHCH_3}$. Нагреванием 8 час. 0,04 моля флуоренона, 0,04 моля **XVIII** и 1,6 *г* $NaNH_2$ в 50 *мл* C_6H_6 получены **XX** с выходом 93% и бифениленэтилен; дибромид, т. разл. 139°. Нагреванием 6 час. 0,02 моля **XVII** (R = C_2H_5, R′ = C_6H_5) с 0,02 моля **XIX** и 0,04 моля $NaNH_2$ в 50 *мл* C_6H_6 получено 88% $C_6H_5CH{=}C(C_6H_5)_2$.

XIII. Сплавлением $R_2R'PO$ (**XXI**) с NaOH получены $RR'POOH$ (**XXII**) наряду с RH. По легкости отщепления R располагаются в ряд $C_6H_5CH_2$ > C_6H_5 > алкил; 1-$C_{10}H_7$ > C_6H_5 > n-$CH_3C_6H_4$. Этим же путем из $(C_6H_5)_3AsO$ получена $(C_6H_5)_2AsOOH$ с выходом 87%. Приводятся значения R и R′ в **XXII** (полученных из XXI с теми же значениями R и R′), выход в %, т. пл. в °C: C_6H_5, C_6H_5, 100, 191; C_6H_5, CH_3, 80, 129—133; C_6H_5, C_2H_5, 94, 78—80; C_6H_5, $C_{12}H_{25}$, 98, 66—67; C_6H_5, $C_{18}H_{37}$, 100, 67—68; C_6H_5, n-$CH_3C_6H_4$, 83, 134—136; C_6H_5, C_6H_{11}, 90, 112—114; C_6H_5, n-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 58, > 370 (Na-соль); 1-$C_{10}H_7$, C_6H_5, 100, 185—187; из **XXI** (R = C_6H_5, R′ = = $C_6H_5CH_2$) получена **XX**, выход 100%; из **XXI** (R = C_2H_5, R′ = C_6H_5) получена **XXII** (R = R′ = C_2H_5), выход 86%. 1 моля **XXI** смешивают с 2 молями NaOH и нагревают до 200—300°, причем отгоняется RH, остаток растворяют в воде и выделяют **XXII** подкислением HCl. **XXI** (R = C_6H_5, R′ = алкил) получены многочасовым кипячением I с галоидным алкилом, фосфониевую соль растворяют в воде и кипятят с избытком NaOH, причем отгоняется C_6H_6. Так получены следующие **XXI** (R = C_6H_5) (приводятся R′): CH_3, C_2H_5, $C_{12}H_{15}$, т. пл. 65—66°; $C_{18}H_{37}$, т. пл. 77—78°. **XXI** получены также из $(C_6H_5)_2POCl$ и RMgX. Приводятся для **XXI** (R = C_6H_5) R′: $C_6H_5CH_2$; n-$CH_3C_6H_4$; C_6H_{11}, т. пл. 165—166.

XIV. Изучено присоединение $(C_2H_5)_3P$ (**XXIII**) к в-вам карбониевой структуры. Из XIII и ди- и трифенилметановых красителей получены бесцветные аддукты $[(C_2H_5)_3P^+C(R)C_6H_4N(CH_3)_2\text{-}n]_2X^-$ (**XXIV**). Из окрашенной соли $[(n\text{-}CH_3OC_6H_4CH{=}CH)_2C^+(OC_2H_5)]BF_4^-$ (**XXV**) и I также получен бесцветный аддукт $[(n\text{-}CH_3OC_6H_4CH{=}CH)_2C(OC_2H_5)P^+(C_6H_5)_3]BF_4^-$ (**XXVI**). Получены также следующие аддукты (1 : 1): $[CH_2CH_2CH_2OC(OC_2H_5)P^+(C_2H_5)_3]BF_4^-$ (**XXVII**), $[C_6H_4CH_2OC(OC_2H_5)P^+(C_2H_5)_3]BF_4^-$ (**XXVIII**), $[C_6H_4CH{=}CHC(OC_2H_5)[P^+(C_2H_5)_3]O]BF_4^-$ (**XXIX**), $[CH_2CH_2CH_2OC(OC_3H_7\text{-}изо)P^+(C_6H_5)_3]BF_4^-$ (**XXX**) и $[C_6H_5C(P^+R_3){=}$ $={NC_2H_5}]BF_4^-$, где R = C_2H_5 (**XXXI**) и C_6H_5 (**XXXII**). При действии щелочи на **XXXI** получен с выходом 45% C_6H_5CHO. Из $[(C_2H_5O)_3C^+]BF_4^-$ (**XXXIII**) и I или **XXIII** в результате отщепления диэтилкарбоната и алкилирования получены $[C_2H_5P^+R_3]BF_4^-$, где R =

$= C_6H_5$ (XXXIV) или C_2H_5 (XXXV). Из борфторида камфенилэтилоксония (XXXVI) и XXIII получен неустойчивый аддукт (XXXVII) (1 : 1), переходящий в $[(C_2H_5)_3P^+H]BF_4^-$ (XXXVIII). Нагреванием $[n\text{-}(C_2H_5)_3P^+C_6H_4N(CH_3)_2]J^-$ (XXXIX) или $[n\text{-}(CH_3)_2(C_2H_5)N^+C_6H_4SCH_3]BF_4^-$ (XL) с $(C_2H_5O)_3BF_4$ (XLI) получены $[(C_2H_5)_3P^+C_6H_4N^+(CH_3)_2C_2H_5]\cdot 2BF_4^-$ (XLII) и $[(CH_3)_2(C_2H_5)N^+C_6H_4S^+(CH_3)(C_2H_5)]\cdot 2BF_4^-$ (XLIII). Из 1 ммоля $[n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}CH_2$ (XLIV) и 1 ммоля HCl в 20 *мл* CH_2Cl_2 добавлением 1 ммоля XXIII получен XXIV ($R = CH_3$), т. пл. 204—207° (разл.). В воде распадается на исходные компоненты. Из 1 *г* XLIII, 0,54 *г* $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ и 0,45 *г* XXIII получен аддукт $C_{18}H_{22}N_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot BF_3$ с т. пл. 139° (из сп.). Аддукт из $[n\text{-}(C_2H_5)_2NC_6H_4]_2C{=}CH_2$ и XXIII имеет т. пл. 120° (из сп.). $[n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}C(CH_3)_2$ (XLV) получен из *изо*-C_3H_7MgBr и кетона Михлера, выход 73%, т. пл. 105° (из CH_3OH). Из 2 ммолей XLV и 4 ммолей HCl в 40 *мл* CH_2Cl_2 и 2 ммолей XXIII получен XXIV ($R =$ *изо*-C_3H_7), т. пл. 196°. К соли из 200 *мг* $[n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(OH)C_6H_5$ и 142 *мг* $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ в 20 *мл* CH_2Cl_2 добавляют 68 *мг* XXIII, т. пл. XXIV ($R = C_6H_5$) 130°. Из 5 ммолей XXV в 100 *мл* CH_2Cl_2 и 5 ммолей I получено масло, которое через несколько дней застывает, выход XXVI 90%, т. пл. 185°. Из борфторида (БФ) О-этилбутиролактония и XXIII получен XXVII, т. пл. 60—100°. Из 10 ммолей БФ с этилфталидия и 10 ммолей XXIII в 20 *мл* CH_2Cl_2 при −70° получен XXVIII, выход 90%, т. пл. 85°. При замене XXIII в р-ции на I получен с колич. выходом IV ($Ar = C_2H_5$, $X = BF_3$) (XLVI) с т. пл. 127°. Из БФ α-этоксибензпирилия и XXIII получен XXIX, выход 60%, т. пл. 151° (из сп.). При замене XXIII на I получен с выходом 95% XLVI. Из 4,96 *г* БФ О-изопропилбутиролактония и 6,05 *г* I в 40 *мл* CH_2Cl_2 выход XXX 80%, т. пл. 160°. Из БФ N-этилбензонитрилия (XLVII) и XXIII получен XXXI с т. пл. 50—60°. Из 5,7 *г* XLVII и 5,7 *г* I в 20 *мл* CH_2Cl_2 при −40° через 24 часа получен XXXII с т. пл. 205°. Из 16,5 ммолей XXXVI и 1,95 *г* XXIII в 50 *мл* CH_2Cl_2 при −70° получено 4,85 *г* XXXVII с т. пл. 105—110°, при перекристаллизации из спирта распадается на XXXVIII с т. пл. 128° и этиловый эфир енольной формы камфоры с т. кип. 106°/50 *мм*. Из XXXVI и I получен XLVI, который кипячением со спирт. р-ром NaOH превращен в XXI ($R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$) с т. пл. 122°. Из 2 ммолей XLI в 5 *мл* CH_2Cl_2 и 2 ммолей XXIII при охлаждении получен $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$ с т. пл. 291° (из CH_2Cl_2-эф.). Нагреванием 3 мин. до 90° смеси 1,32 *г* XXXIX с 0,7 *г* XLI получен XLII, выход 70—80%, т. пл. 265°. Нагреванием смеси 10 ммолей XL, 10 ммолей XLI и 10 *мл* CH_2Cl_2 получен XLIII с т. пл. 248°.

XV. Синтезированы $(C_6H_5)_3P{=}CRR'$ (XLVIII) и $(C_6H_5)_3As{=}CRR'$ (XLIX). Приводятся для XLVIII R, R′, выход в %, т. пл. в °C: $COOC_2H_5$, $COOC_2H_5$, 81, 106—107; CN, CN, 70, 187—188; $SO_2C_6H_5$, $SO_2C_6H_5$, 67, 267—269; $COOCH_3$, CN, 83, 212—213; $COCH_3$, $COOC_2H_5$, 60, 169—171. То же для XLIX: CN, CN, 54, 190—191; $SO_2C_6H_5$, $SO_2C_6H_5$, 49, 252—254; $COOCH_3$, CN, 62, 193—194; NO_2, C_6H_5, 23, 128—129 (разл.). XLVIII и XLIX получены действием CH_2RR' в C_6H_6 в присутствии $(C_2H_5)_3N$ на $(C_6H_5)_3PCl_2$ (L) или $(C_6H_5)_3AsCl_2$. При действии на L $C_6H_5CH_2NO_2$ в присутствии $(C_2H_5)_3N$ получен с выходом 75% C_6H_5CN, по-видимому, через $[(C_6H_5)_3P{=}C(NO_2)C_6H_5]$, который распадается на $C_6H_5C{\equiv}NO$ и окись I. К 25 ммолям I в 70 *мл* C_6H_6 добавляют без доступа влаги по каплям при 0° 25 ммолей Cl_2 в CCl_4, добавляют 60 ммолей $(C_2H_5)_3N$ в 20 *мл* C_6H_6 и 25 ммолей CH_2RR' в 20 *мл* C_6H_6, после нагревания 10—15 мин. при 80° и охлаждения из фильтрата выделяют XLVIII. Строение XLVIII ($R = R' = COOC_2H_5$) доказано его встречным синтезом кипячением 15 мин. 10 ммолей I в 30 *мл* C_6H_6, 20 ммолей $(C_2H_5)_3N$ и 10 ммолей $BrCH(COOC_2H_5)_2$ в 10 *мл* C_6H_6, выход 56%. Приведены УФ-спектры некоторых XLVIII.

С. Иоффе

57511. Фосфорорганические соединения. II. Изомерные алкиловые эфиры тиофосфорной и тиофосфиновой кислот. Гофман, Мур (Organic phosphorus compounds. II. Isomeric alkyl- phosphoro- and phosphonothioates. Hoffmann Friedrich W., Moore Thomas R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1150—1154 (англ.)

Синтезированы $(RO)_2P(S)OCH_2CH_2SR'$ (I) переэтерификацией $(RO)_3P$ (II) с $HOCH_2CH_2SR'$ (III) с последующим присоединением S к полученному $(RO)_2POCH_2CH_2SR'$ (IV). Переэтерификацией $CH_3P(OR)_2$ (V) с III получены $CH_3P(OR)(OCH_2CH_2SR')$ (VI), которые присоединяют S с образованием $CH_3P(S)(OR)(OCH_2CH_2SR')$ (VII). Изомеризацией I и VII (140—150°, 3 часа, ток N_2) превращены в $(RO)_2P(O)SCH_2CH_2SR'$ (VIII) и $CH_3P(O)(OR)(SCH_2CH_2SR')$ (IX). При р-циях II с III и V с III выделены побочные продукты $[(RO)P(OCH_2CH_2SR')_2$ (X) и $CH_3P(OCH_2CH_2SR')_2$ (XI)]. I ($R = R' = C_2H_5$), полученный присоединением S к IV ($R = R' = C_2H_5$), содержит по данным ИК-спектра ~6% VIII ($R = R' = C_2H_5$). Приводятся для I R, R′, выход в %, мол. перегонка при °C/*мм*, $n^{22}D$, d_4^{25}: C_2H_5, C_2H_5, 50, $57/1 \cdot 10^{-4}$, 1,4865, 1,1114; C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 83, $57/2 \cdot 10^{-5}$, 1,4805, 1,0853; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 70, $65/1 \cdot 10^{-4}$, 1,4678, 0,9612; CH_3, C_2H_5, 94, без перегонки, 1,4949, 1,1771. То же для VII: C_2H_5, C_2H_5, 94, без перегонки, 1,5027, 0,9963; C_3H_7, C_2H_5, 95, без перегонки, 1,4973, —; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 90, без перегонки, 1,4919, —. Приводятся для VIII R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}: C_2H_5, C_2H_5, 42, 100—105/0,025, 1,4922, 1,1269; C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 92, 96—97/0,04, 1,4881, 1,0164. То же для IX: C_2H_5, C_2H_5, 53, 79—82/0,05, 1,5136, 1,1292; C_3H_7, C_2H_5, 57, 90—100/0,05, 1,5020, 1,0875; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 89, 90—96/0,50, 1,4970, 1,0832. К охлажд. р-ру 3 молей CH_3ONa в 500 *мл* CH_3OH добавляют за 10 мин. 3 моля $HOCH_2CH_2SH$, кипятят 1 час, добавляют за 1,5 часа 3 моля *изо*-C_3H_7Br и кипятят еще 2 часа, выход III ($R' =$ *изо*-C_3H_7) (IIIа) 74%, т. кип. 42—46°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4775. Добавляют по каплям при 20—30° смесь 2,1 моля ROH и 2,1 моля C_5H_5N к 1 молю CH_3PCl_2 (из $CH_3PCl_3 \cdot AlCl_4$ и Al в CH_3CN), перемешивают 3 часа при ~20° в токе N_2. Приводятся для полученных таким образом V R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$: C_2H_5, 82, 47/50, 1,4168; C_3H_7, 78, 76/33, 1,4243; *изо*-C_3H_7, 79,7, 55/36, 1,4157. 2 моля III ($R' = C_2H_5$) (IIIб) и 4 моля II ($R = C_2H_5$) нагревают в присутствии 0,5 *г* Na (5 час., 103—205°), отогналось 99 *г* спирта, выход IV ($R = R' = C_2H_5$) 71%, т. кип. 95—98°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4608, d_4^{25} 1,0328, выход X ($R = R' = C_2H_5$) 21%, т. кип. 153—154°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4830, d_4^{25} 1,0758. Из II ($R = C_2H_5$) и IIIа получены с выходом 61% IV ($R = C_2H_5$, $R' =$ *изо*-C_3H_7), т. кип. 104—106°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4588, d_4^{25} 1,0164, и неочищ. X, т. кип. 113—118°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4861. Из II ($R =$ *изо*-C_3H_7) и IIIа получен IV ($R = R' =$ *изо*-C_3H_7), т. кип. 87—92°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4358, d_4^{25} 0,9612. Из II ($R = CH_3$) и IIIб (нагревание 6 час. до 128°) получен IV ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$), выход 74%, т. кип. 86—89°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4692, d_4^{25} 1,0898. Из эквимолярных кол-в V ($R = C_2H_5$) и IIIб получены VI ($R = R' = C_2H_5$, выход 34%, т. кип. 42—43°/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,4782, d_4^{25} 0,9963, и XI ($R' = C_2H_5$) (XIа), т. кип. 89—94°/0,025 *мм*, $n^{25}D$ 1,5067, d_4^{25} 1,0675. Из V ($R = C_3H_7$) и IIIб получены VI ($R =$ *н*-C_3H_7, $R' = C_2H_5$), выход 24%, т. кип. 53—56°/0,025 *мм*, $n^{25}D$ 1,4715, и XIа с выходом 30%. Из V ($R =$ *изо*-C_3H_7) и IIIб выделены VI ($R =$ *изо*-C_3H_7, $R' = C_2H_5$), выход 45%, т. кип. 42—46°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4678, и 30% XIа. I и VII получены присоеди-

нением S (100%-ный избыток, 5 мин.) к **IV** или **VI** при охлаждении при 15—20°. Из 132,5 *г*, **IIIб** и 179 *г* $SOCl_2$ в 300 *мл* $CHCl_3$ (20°, 12 час.) получен $ClCH_2CH_2SC_2H_5$ (**XII**), выход 80%, т. кип. 45—46°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4865. К кипящему р-ру 0,5 моля **XII** и 0,5 моля $C_6H_5N(C_2H_5)$ в 200 *мл* C_6H_6 добавляют за 1,5 часа 0,5 моля $CH_3PS(OC_2H_5)(OH)$, кипятят еще 75 мин., через 12 час. выход $CH_3P(O)(OC_2H_5)SCH_2CH_2SC_2H_5)$ 50%, т. кип. 108—110°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5123. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 18007. С. Иоффе

57512. **Реакции бистрифторметилгалоидфосфинов с аминами и аммиаком; их отношение к действию фосфористого водорода и сероводорода. Гаррис** (Reactions of halogenobistrifluoromethylphosphines with amines and ammonia; and their behaviour with phosphine and hydrogen sulphide. Harris G. S.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 512—519 (англ.)

Взаимодействием $(CF_3)_2PCl$ (**I**) с NH_3 или аминами получены $(CF_3)_2PNH_2$ (**II**, **III** бистрифторметилфосфин), метиламино-**III** (**IV**), диметиламино-**III** (**V**) и фениламино-**III** (**VI**). Другим путем **II** получен из $(CF_3)_3P$ (**VII**) и жидкого NH_3 с выделением CHF_3 (**VIII**). $(CF_3)_2PJ$ (**IX**) не реагирует с NH_2Na, а **I** с H_2S при 20°. Из **IX** и PH_3 образуется только **III**. Из **II** не удалось получить Ag- и Na-соли. При гидролизе водой или разб. HCl **II**, **IV**, **V** или **VI** дали 1 моль амина и 1 моль **VIII**, а при действии водн. щелочи 1 моль амина и 2 моля **VIII**. Из **II** и HCl-газа образуется **I**. Приведены данные ИК-спектров полученных в-в. Взаимодействие 1 моля **I** с 2 молями NH_3, CH_3NH_2 или $(CH_3)_2NH$ производилось в газовой фазе при 5—10 *мм*, а с $C_6H_5NH_2$ в жидкой фазе при 0°; получены следующие результаты (перечислены в-во, выход в %, т. кип. в °С, т. пл. в °С): **II**, 96, 67,1, −87,6; **IV**, 95, 73,2, −46,5; **V**, 70, 83,2, −81,5; **VI**, 65, 182,1, 1,7. При р-ции 5,98 ммоля **VII** и 5,98 ммоля NH_3 (−70°) получено 0,54 ммоля **II**. Из 3,49 ммоля **IX** и 6,98 ммоля PH_3 (12 час., 20°) получено 73% **III** и 89,1% P_2J_4. А. Берлин

57513. **Взаимодействие промежуточных продуктов арбузовской перегруппировки с аминами. Арбузов А. Е., Сазонова Н. Н.** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 6, 1119—1121

При взаимодействии $(RC_6H_4O)_3PR'J$ (**I**) с вторичными аминами количественно выделяется RC_6H_4OH и образуется $R'(RC_6H_4O)_2P{=}N^{+}R_2''J^{-}$ (**II**). Выделены следующие **II** (приведены R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °С): H, CH_3, C_2H_5 (**IIa**), 56, 126; H, CH_3, CH_3, 26, 108,5—109; *o*-CH_3, CH_3, C_2H_5, 41,1, 141; *o*-CH_3, CH_3, CH_3, 28,8, 136,5—137. В начальной стадии р-ции R′ в **I** замещается группой NR_2'' с последующей изомеризацией в **II**. Нагреванием в запаянных трубках при 100—120° эквимолярной смеси фосфита и R′J синтезированы следующие **I** (указаны время р-ции в часах, R, R′, выход в %, т. пл. в °С): 8—10, H, CH_3, 100, 130; 4, *o*-CH_3, CH_3, ~100, 135—136; 7, *o*-Cl, CH_3, 75, 49; 13, *м*-Cl, CH_3, ~100, 104; 16, *o*-CH_3, C_2H_5, 70, 107—108; 24, *o*-CH_3, C_4H_9, —, — (масло). Из **I** действием спирта получены $(RC_6H_4O)_2P(O)R'$ (перечислены R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}); *o*-CH_3, CH_3, 74,6, 215/16 (т. пл. 64°), —, —; *o*-CH_3, C_2H_5, 38,8, 213—214/12, 1,5415, 1,1410; *o*-Cl, CH_3, 30, 176—177/3, 1,5560, 1,3350; *o*-CH_3, C_4H_9, 30,2, 216—217/11, 1,5321, 1,1017. Действием диэтиламина (**III**) на $(C_6H_5O)_2PCl$ в эфире синтезирован $(C_6H_5O)_2PN(C_2H_5)_2$ (**IV**), выход 62,8%, т. кип. 176—178°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5532, d_4^{20} 1,0902. **IV** бурно реагирует с Br_2, дает с CuJ комплекс, т. пл. 111°, и образует с CH_3J при 100° **IIa**. При омылении **IIa** получены $CH_3PO(OH)_2$, т. пл. 102°, и **III** · HCl. Ф. Величко

57514. **Об аналогичном поведении галоидопроизводных β-дисульфонов и β-дикетонов в некоторых реакциях. Арбузов Б. А., Богоносцева Н. П.,** Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 15, 67—71

$(C_2H_5SO_2)_2CX_2$ (**I**), где X = Cl, Br, реагируют с $NaOP(OC_2H_5)_2$ и $P(OC_2H_5)_3$ (**II**) аналогично галоидопроизводным β-дикетонов с образованием $(C_2H_5SO_2)_2CH_2$. При взаимодействии **I** с **II** образуется также $(C_2H_5SO_2)_2CHC_2H_5$. Г. Моцарев

57515. **О взаимодействии диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами. XV. Эфиры α-окси-α-ацетоэтилфосфиновой кислоты. Абрамов В. С., Белоконь Л. Ш. XVI. Эфиры 2-окси-4-кето-2-амилфосфиновой кислоты. Абрамов В. С., Махмутова Ф. И. XVII. Третично-(1,1,1-трихлор)-бутил-1-трихлорметилциклопентил-1-овые эфиры замещенной α-оксиметилфосфиновой кислоты. Абрамов В. С., Хайруллин В. К.,** Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 91—96, 97—101, 102—104

XV. Реакцией эквимолярных кол-в $(RO)_2POH$ (**I**) с $CH_3COCOCH_3$ (**II**) (10—12 час., 100°) без катализатора получены $(RO)_2P(O)C(OH)(CH_3)COCH_3$ (**III**). Приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, 51, 116/4, 1,4530, 1,2391; C_2H_5, 55, 120/4, 1,4450, 1,1403; *изо*-C_3H_7, 86,5, 115/3, 1,4410, 1,1211; C_4H_9, 84,0, 142/4, 1,4480, 1,0641; *изо*-C_4H_9, 86, 131/3, 1,4430, 1,0513. Устойчивость **III** при перегонке, по-видимому, связана с образованием водородной связи OH-группы с кислородом CO-группы. Продуктов конденсации 2 молей **I** с **II** получить не удалось. Выделены исходные **I** (~50%) и **III** с выходами 67—78% на взятый в р-цию **II**.

XVI. Реакцией **I** с $CH_3COCH_2COCH_3$ (**IV**) получены $(RO)_2P(O)C(OH)(CH_3)CH_2COCH_3$ (**V**), находящиеся в таутомерном равновесии с $(RO)_2P(O)C(OH)(CH_3)CH{=}{=}C(OH)CH_3$ (**Va**). Приведены для **V** значения R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, процентное содержание формы **Va** на основании титрования р-ром KBr-$KBrO_3$: CH_3, 8, 107/3, 1,4550, 1,1677, 40,2; C_2H_5, 27, 114—115/3, 1,4450, 1,1019, 34; *изо*-C_3H_7, 14, 115—116/2, 1,4400, 1,0542, 36,6; C_4H_9, 18, 139—140/3, 1,4490, 1,0278, 30; *изо*-C_4H_9, 21, 137—138/4, 1,4470, 1,0153, 40. Найденные *MR* ближе к вычисленным для **Va**, чем для **V**. Эквимолярную смесь **I** и **IV** нагревают 20—60 час. при 100° до постоянного значения $n^{20}D$ и разгоняют продукты р-ции в вакууме.

XVII. Реакцией $[(CH_3)_2(CCl_3)CO][CH_2(CH_2)_3C(CCl_3)O]P(OH)$ (см. РЖХим, 1958, 46841) с альдегидами и кетонами при 20° без катализаторов получены $[(CH_3)_2(CCl_3)CO][CH_2(CH_2)_3C(CCl_3)O]P(O)(OH)RR'$ (**VI**). Приведены исходный альдегид или кетон, выход **VI** в %, R, R′, т. пл. в °С, время р-ции в часах: CH_3CHO, 60, H, CH_3, 123—125, 120; C_2H_5CHO, 55,6, H, C_2H_5, 136—137, 240; C_3H_7CHO, 76,2, H, C_3H_7, 125—126, 82; *изо*-C_4H_9CHO, 54,5, H, *изо*-C_4H_9, 134—135,5, 104; C_6H_5CHO, 78,0, H, C_6H_5, 133—133,5, 28; *n*-$CH_3C_6H_4CHO$, 93, H, *n*-$CH_3C_6H_4$, 142—144, 22; *o*-HOC_6H_4CHO, 52,8, H, *o*-HOC_6H_4, 150—151, 148,; CH_3COCH_3, 79,2, CH_3, CH_3, 134—136, 400; циклопентанон, 66,6, $R + R' = -(CH_2)_4-$, 160—161, 424; циклогексанон, 72,5, $R + R' = -(CH_2)_5-$, 166—167, 106. Р-ция объясняется наличием электроотрицательных атомов Cl, увеличивающих нуклеофильные свойства P. Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 46847. С. Иоффе

57516. **Новый метод синтеза эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот. XXVIII. Реакции неполных эфиров кислот фосфора с α,β-непредельными циклическими кетонами и ацетатом циклогексенола. Пудовик А. Н., Коновалова И. В.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1617—1621

При присоединении $(RO)_2POH$ (**I**) или $(RO)_2PSH$ (**II**) к 2-циклогексенону-1, 2-метил- и 3-метил-2-цикло-

гексенонам-1, 3,5-диметил- и 3,5,5-триметил-2-циклогексенонам-1 образуются кетофосфиновые эфиры CHR^1-$COCH_2CR^3R^4CH_2CR^2P(=X)(OR)_2$ (III). Приводятся для III R, R^1, R^2, R^3, R^4, X, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, H, H, H, H, O, 54, 170/15, 1,4620, 1,1210; CH_3, H, H, H, H, O, 46, 160/10, 1,4723, 1,2131; C_2H_5, H, H, H, H, S, 57, 182/15, 1,4998, 1,1307; CH_3, CH_3, H, H, H, O, 66, 162/8 (т. пл. 96°), —, —; C_2H_5, CH_3, H, H, H, O, 50, 166/8, 1,4612, 1,1007; C_2H_5, CH_3, H, H, H, S, 60, 165/8, 1,4936, 1,1099; CH_3, H, CH_3, H, H, O, 47, 162/11, 1,4721, 1,1801; C_2H_5, H, CH_3, H, H, O, 54, 167/11, 1,4653, 1,1130; C_2H_5, H, CH_3, H, H, S, 53, 172/9, 1,4950, 1,1182; C_2H_5, CH_3, H, CH_3, H, O, 59, 162/8, 1,4610, 1,0810; CH_3, CH_3, H, CH_3, H, O, 60, 165/8, 1,4780, 1,1499; C_2H_5, CH_3, H, CH_3, H, S, 66, 173/9, 1,4921, 1,0940; C_4H_9, CH_3, H, CH_3, H, O, 59, 196/8, 1,4580, 1,0189; C_2H_5, H, CH_3, CH_3, CH_3, O, 60, 167/8, 1,4641, 1,0710. 1-циклогексенилацетат (IV) и 2-метил-IV (V) в присутствии алкоголятов щел. металлов не присоединяют I и II, а их ацетилируют с образованием в обоих случаях $[(C_2H_5O)_2P(=X)]_2$-$C(CH_3)OCOCH_3$ (VI) через стадию $[(C_2H_5O)_2P(=X)]_2$-$C(CH_3)OH$ (VII), где X = O или S, и соответственно циклогексанона (VIII) и 2-метил-VIII (IX). Проведен независимый синтез VII из $CH_3COP(O)(OC_2H_5)_2$ (X) и I (R = C_2H_5) (Ia). Присоединение I и II к циклич. ненасыщ. кетонам (эквимолярные кол-ва) происходит в присутствии алкоголятов щел. металлов и имеет индукционный период. Из 10,5 *г* Ia и 10,5 *г* IV при добавлении насыщ. р-ра C_2H_5ONa (повышение т-ры до 128°) получено 13 *г* VI (X = O), т. кип. 174—175,5°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4308, d_4^{20} 1,1511, и 5 *г* VIII. Из 6.9 *г* Ia и 7,7 *г* V получено 10,5 *г* VI и 4,1 *г* IX. Из 19 *г* X и 15 *г* Ia получено 20 *г* VII (X = O). Из 6,3 *г* IV и 7 *г* II (R = C_2H_5) (IIa) в присутствии C_2H_5ONa получено 9,8 *г* VI (X = S), т. кип. 169°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710, d_4^{20} 1,1421, и 3 *г* VIII. Соответственно из 7,5 *г* V и 7,5 *г* IIa получено 8 *г* VI (X = S) и 4,2 *г* IX. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1958, 36278. С. Иоффе

57517. Синтез фосфиновых кислот, их хлорангидридов и фторангидридов. Досон, Кеннард (Synthesis of phosphinic acids, chlorides, and fluorides. Dawson Thomas P., Kennard Kenneth C.), J. Ogran. Chem., 1957, 22, № 12, 1671—1672 (англ.)

Реакцией CH_3POF_2 (I) с RMgX с последующим гидролизом получены $R(CH_3)P(O)OH$ (II). Из II и $SOCl_2$ получены $R(CH_3)POCl$ (III), который р-цией с HF (40—50°) превращены в $R(CH_3)POF$ (IV). Перечисляются для III R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*: $(CH_3)_2CHCH_2$, 68, 61—62/1—2; $CH_3(CH_2)_4$, 61, 95—105/3; C_6H_{11}, 83, 93—95/1; то же для IV: $(CH_3)_2CHCH_2$, 68, 71—72/3,5; $CH_3(CH_2)_4$, 85, 74—75/2; C_6H_{11}, 83, 77/1—1,5. Через 2,26 моля CH_3POCl_2 пропускают 4,52 моля (+2% избытка) HF (газ) при 40—45° (40 час.) и нагревают смесь 45 мин. при 45°, выход I 82%, т. кип. 98—99°, $n^{25}D$ 1,3148, d_4^{25} 1,3609. К 39 *г* $C_6H_5POCl_2$ добавляют р-р C_6H_5MgBr (из 31,4 *г* C_6H_5Br) в 500 *мл* эфира, кипятят 15 мин., осадок переносят в 300 *мл* ледяной воды и обрабатывают щелочью, выход $(C_6H_5)_2P(O)OH$ 53%. К эфирному р-ру I добавляют эквивалентное кол-во RMgX в эфире при охлаждении смесью сухого CO_2 и ацетона; остаток после декантации эфира высушивают в вакууме и обрабатывают р-ром 3 молей NaOH, подкисляют, упаривают и II экстрагируют горячим CH_2Cl_2. Неочищ. II превращают в III кипячением 2—3 часа с избытком $SOCl_2$. В. Гиляров

57518. Синтез и строение 10-фениларсакридона. Джонс, Манн (The synthesis and structure of 10-phenylarsacridone. Jones Emrys R. H., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 294—299 (англ.)

Для изучения взаимного влияния третичного As и CO-группы в одном цикле синтезирован 10-фениларсакридон (I), исходя из 5,10-дигидро-10-фениларсакридина (II) через окись 10-фениларсакридона (III). Обнаружена дезактивация CO-группы в I в р-циях с NH_2OH, NH_2NH_2, фенил-, 2,4-динитрофенилгидразином и малонитрилом, а также третичного As в р-циях с CH_3J и с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2OCH_3$ (IV) в обычных условиях. Р-ция с IV идет только при 200°; с C_6H_5MgBr I дал 5,10-дигидро-5,10-дифенил-5-оксиарсакридин (V). Свойства I сопоставлены с его ИК- и УФ-спектрами. На основании этих данных сделан вывод, что I частично обладает ионной структурой с положительным зарядом на As и отрицательным на O. Аналогичные свойства отмечены у *o*-карбокситрифениларсиноксида (VI), образующегося при окислении 2-метилтрифениларсина (VII). Полученный из VI *o*-карбокситрифениларсин (VIII) очень неустойчив и легко превращался в VI. Из *м*-нитрофенилдихлорарсина (IX) и диазотированного *o*-толуидина (X) образуется вместо 2-метил-3′-нитродифениларсиновой к-ты азоксибензол-3,3′-диарсиновая к-та (XI), восстановленная далее в азобензол-3,3′-диарсиновую к-ту (XII). К р-ру C_6H_5MgBr (из 6,3 *мл* C_6H_5Br) медленно прибавляют р-р 8,3 *г* 5,10-дигидро-10-хлорарсакридина в 30 *мл* C_6H_6; после обычной обработки выделен II, выход 98%, т. пл. 74—75° (из сп.); йодметилат, т. пл. 151—152° (разл.); метопикрат, т. пл. 260° (разл.; из сп.-ацетона). К взвеси 4,59 *г* II в 100 *мл* воды при 70—80° постепенно прибавляют 4,56 *г* $KMnO_4$, смесь кипятят 2 мин. и извлекают $CHCl_3$ III, выход ~100%, т. пл. 238° (из ацетона). Через взвесь 4,5 *г* III в 100 *мл* разб. HCl (1 : 1), содержащей 0,2 *г* KJ, пропускают 30 мин. SO_2; выход I 95%, т. пл. 138—139° (из сп.); комплекс с $PdBr_2$, т. пл. 298° (разл.; из диметилформамида). Нагреванием (1,5 часа, 200°) 1 моля I и 1,2 моля IV получен мето-*n*-толуолсульфонат I, т. пл. 200° (из ацетона). К р-ру C_6H_5MgBr (из 0,44 *мл* C_6H_5Br) прибавляют р-р 0,7 *г* I в 5 *мл* C_6H_6 и смесь кипятят 1 час; выход V 75%, т. пл. 194° (из сп.). При взаимодействии III с избытком фенилгидразина в спирте, содержащем CH_3COOH (2 часа, кипячение), образуется I. К р-ру *o*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (из 9,7 *г* *o*-$CH_3C_6H_4Br$) прибавляют р-р 10 *г* дифенилхлорарсина в 50 *мл* эфира и смесь кипятят 20 мин; выход VII 81%, т. пл. 63—64° (из сп.). При окислении VII действием $KMnO_4$ в воде (1 час, кипячение) образуется VI, выход 55%, т. пл. 246—247° (из сп.). Восстановлением VI SO_2 в HCl получен VII, т. пл. 135—138° (из сп.); йодметилат (XIII), т. пл. 102—104° (из сп.); комплекс с $PdBr_2$, т. пл. 255° (разл.; после высушивания при 70°/0,1 *мм*). При вторичной перекристаллизации из спирта как VII, так и XIII, превращаются в VI. К диазораствору из 2 *г* X прибавляют за 10 мин. р-р 5 *г* IX, 3 *г* NaOH, 1 *г* Na_2CO_3, 0,2 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 100 *мл* воды; через 30 мин. смесь нагревают и обрабатывают как обычно; выход XI 48%, т. пл. > 400°. К кипящей смеси 4 *г* опилок Fe и 20 *мл* 5%-ного водн. р-ра NaCl за 1 час прибавляют 2 *г* XI; после кипячения 2 часа выход XII 62%, т. пл. > 400° (из воды). А. Берлин

57519. Синтез и свойства замещенных 1,2,3,4-тетрагидро-4-оксоарсинолинов и 1,6-диоксоарсулолидинов. Манн, Уилкинсон (The synthesis and properties of substituted 1 : 2′ : 3 : 4-tetrahydro-4-oxoarsinolines and of 1 : 6-dioxoarsulolidines. Mann Frederick G., Wilkinson A. J.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3336—3346 (англ.)

Описано получение в-в, содержащих третичный атом As и кетогруппу в одном ядре,— 1,2,3,4-тетрагидро-7-метокси-1-метил-4-оксоарсинолина (I) и 7-метокси-1,6-диоксоарсулолидина (II) (название по ана-

логии с юлолидином). 1,3-$NO_2C_6H_4AsO(OH)_2$ (III) превращена последовательно в 1,3-$NH_2C_6H_4AsO(OH)_2$ (IV), 1,3-$HOC_6H_4AsO(OH)_2$ (V), 1,3-$CH_3OC_6H_4AsO(OH)_2$ (VI). Восстановлением **VI** получен 1,3-$CH_3OC_6H_4AsH_2$ (VII), а из него 1,3-$CH_3OC_6H_4As(CH_3)H$ (**VIII**). Действием $CH_2{=}CHCN$ (IX) на **VIII** получен 1,3-$CH_3OC_6H_4As(CH_3)CH_2CH_2R$ (X), где R = CN (**Xa**), а из него **X** (R = COOH) (**Xб**). Циклизацией **Xб** получен **I. VII** действием IX превращен в 1,3-$CH_3OC_6H_4As(CH_2CH_2R)_2$ (XI), где R = CN (XIa), а затем в **XI** (R = COOH)

I; II

(XIб). Циклизацией **XIб** получен **II**. Приведены данные УФ- и иИК-спектров **I** и **II**. **I** легко образует йодометилат (ИМ), II не реагирует с CH_3J; I и II устойчивы на воздухе. Синтезировать 1,2,3,4-тетрагидро-1-метил-4-оксоарсинолин циклизацией $C_6H_5(CH_3)AsCH_2CH_2COOH$ (XII) не удалось. Кипятят 3—4 часа 100 *г* III, 200 *г* Fe-стружек и 50 *г* NaCl в 1 *л* воды, добавляют р-р 40 *г* NaOH в 300 *мл* воды, выход **IV** 85%, т. пл. 210—215° (разл.) **IV** превращена в **V** (т. пл. 160—170° (разл.)) по описанному методу (Jacobs, Heidelberger, J. Amer. Crem. Soc., 1919, **41**, 1440). **V** действием $(CH_3)_2SO_4$ и водн. р-ра NaOH превращена в VI, выход 75%, т. пл. ~136°. Из 100 *г* **VI**, 250 *г* Zn-пыли, 10 *г* $HgCl_2$ в 750 *мл* конц- HCl получен **VII**, выход 70%, т. кип. 107—108°/16 *мм*, 60—61/1 *мм*. К Na-производному VII (из VII и Na в жидком NH_3) прибавляют CH_3J в эфире, выход **VIII** 85%, т. кип. 117—119°/15 *мм*. Из 20 *г* **VIII** и 10,7 *г* **IX** в N_2 (100°, 6 час.) получен Xa, выход 90%, т. кип. 148—152°/1 *мм*; ИМ, т. пл. 148° (из эф.-CH_3OH); метопикрат, т. пл. 117—118° (из CH_3OH); побочно образуется 1,3-$CH_3OC_6H_4As(CH_3)_2$, т. кип. 123—124°/15 *мм*; ИМ, т. пл. 248—250° (из CH_3OH); **Xб**, т. кип. 166—172°/0,02 *мм*, 138—146°/0,003 *мм*; ИМ, т. пл. 138° (ацетон, CH_3OH-эф.); S-бензилтиурониевая соль (БТС), т. пл. 138° (из сп.). I получен кипячением 2 часа 10 *г* **Xб** с 40 *г* P_2O_5 в 200 *мл* ксилола с добавкой H_3PO_4, выход 38%, т. пл. 52° (из сп.); ИМ, т. пл. 239° (из CH_3OH); метопикрат, т. пл. 226° (из воды); мето-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 180—205° (разл.; из CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 208° (из сп.); фенилгидразон (кипячение 8 час.), т. пл. 121—122° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 183° (из этилацетата). 0,5 *г* **I** и 0,33 *г* *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ в 10 *мл* спирта и 0,5 *мл* 10%-ного NaOH кипятят 4 часа в атмосфере N_2, получено 0,25 *г* 3-*n*-диметиламинобензилиденовое производное **I**, т. пл. 150° (из сп.). Из **I** и *n*-$ONC_6H_4(CH_3)_2$ получен неочищ. 3-*n*-диметиламинофенилиминопроизводное **I**, т. пл. 157° (из сп.). 38,4 *г* **VII** и 33,5 *г* **IX** кипятят в атмосфере N_2 6 час. при 100°, выход **XIa** колич. т. кип. 206—212°/0,03 *мм*. Щел. гидролизом **XIa** получена неочищ. XIб, выход 95%, т. пл. 54°; ИМ, т. пл. 162° (из CH_3OH-эф.); БТС, т. пл. 134° (из CH_3OH-эф.). Кипячением 15 мин. 10 *г* **XIб** с 20 *г* P_2O_5 в 200 *мл* толуола с добавкой H_3PO_4 получен **II**, выход 11%, т. пл. 150° (из сп.); бисфенилгидразон, т. пл. 169—171° (из сп.-бзл.); бисметилфенилгидразон, т. пл. 160° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 140° (разл.; из сп.); монооксим, т. пл. 181° (из сп.). Из 100 *г* $C_6H_5(CH_3)AsOOH$, 200 *г* Zn-пыли и 8 *г* $HgCl_2$ в разб. HCl и эфире в токе N_2 получен $C_6H_5(CH_3)AsH$, выход 22%, т. кип. 71—72°/15 *мм*, который действием **IX** превращен в $C_6H_5(CH_3)AsCH_2CH_2Cl$ (XIII) выход 85%, т. кип. 117°/0,5 *мм*, 172—174°/14 *мм*; ИМ, т. пл. 164,5—165,5° (из ацетона); мето-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 144—145° (из хлф.-петр. эф.); оксинитрат, т. пл. 118—120° (из сп.). Кипячением 10 *г* **XIII** 8 час. с 5 *г* KOH в 12,5 *мл* воды и 12,5 *мл* спирта получена **XII**, выход 99%, т. кип. 138°/0,3 *мм*, т. пл. 32°, ИМ, т. пл. 110°, повторно затвердевает и плавится при 154°; БТС, т. пл. 137° (из сп.-эф.); при окислении **XII** H_2O_2 получен оксид, т. пл. 165° (из сп.-эф.). При нагревании 1 час при 100° XII с H_2SO_4 образуется, очевидно, *м*-сульфо-XII, т. пл. 158—159 (разл.; из CH_3OH-эф.). С. Иоффе

57520. **Химия селенофена. IX. Конденсация селенофен-2-альдегида с метилкетонами. Синтез и реакции 2-метилселенофен-5-альдегида. Юрьев Ю. К., Мезенцева Н. Н., Васьковский В. Е.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3155—3160

RCHO (I, здесь и далее R — 2-селенienил) по хим. свойствам близок к ароматич. альдегидам (см. РЖХим, 1958, 25252; сообщение VIII, РЖХим, 1958, 36282). К 68 ммолям **I**, 0, 27 моля ацетона и 7,6 *мл* воды медленно прибавляют при 20° 2,5 *мл* 10%-ного NaOH, через 2,5 часа нейтрализуют 2 н. HCl экстрагируют бензолом $RCH{=}CHCOR'$ (II) ($R' = CH_3$), выход 71,5%, т. кип. 138—139°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6578, d_4^{20} 1,4632, 31 ммоля **II** ($R' = CH_3$), 31 ммоля $(CH_3)_2NH\cdot HCl$, 0,11 *г* параформа, 0,5 *мл* абс. спирта и 1 каплю конц HCl нагревают 2 часа при 100°, выливают при охлаждении в 20 *мл* ацетона, выделен $RCH{=}CHCOCH_2CH_2N(CH_3)_2\cdot HCl$, выход 50%, т. пл. 165° (из сп.-эф., 5 : 1). Взаимодействием 26 ммолей **I**, 26 ммолей $C_6H_5COCH_3$ и 2 *мл* 20%-ного CH_3ONa (0°, 48 час.) получен **II** ($R' = C_6H_5$), выход 50%, т. пл. 54° (из лигр.). Аналогично синтезированы следующие **II** (приведены R′, выход в %, т. пл. в °С, в скобках р-ритель): *n*-$CH_3C_6H_4$, 52, 56 (лигр.); $C_6H_5CH{=}CH$, 52,5, 96 (водн. сп.); $\overline{OCH{=}CHCH{=}C}CH{=}CH$, 64, 60 (водн. сп.); $\overline{SeCH{=}CHCH{=}C}CH{=}CH$ 52, 128 (водн. сп.). Смесь 0,218 моля **I**, 45 *мл* 80%-ного $NH_2NH_2\cdot H_2O$, 200 *мл* диэтиленгликоля и 27 *г* NaOH нагревают 20 мин. при 120—130°, затем 40 мин. при 170—180°, из фракции до 140° получен RCH_3, выход 78,5%, т. кип. 136—136,2/769 *мм* $n^{20}D$ 1,5615, d_4^{20} 1,4432. К 0,2 моля $HCON(CH_3)_2$ прибавляют при 5° за 6 мин. 0,2 *г* $PoCl_3$, через 15 мин. (20°) прибавляют 50 *мл* дихлорэтана (III) и затем медленно при 5° р-р 0,17 моля RCH_3 в 30 *мл* **III**, кипятят 15 мин., выливают в р-р 130 *г* CH_3COONa (**IV**) в 175 *мл* воды, нагревают до ~100°, из органич. слоя перегонкой в токе N_2 выделен S-метил-I, выход 87,5%, т. кип. 96—97°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,6160, d_4^{20} 1,5427; семикарбазон, т. пл. 209° (из сп.); тиосемикарбазон (**V**), т. пл. 149°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 241° (из C_5H_5N). Тем же путем из 5-метил-I получен 2,5-диметилселенофен, выход 87,5%, т. кип. 154—154,5°/755 *мм*, $n^{20}D$ 1,5504, d_4^{20} 1,3697. К 3,4 *г* **V** в 80 *мл* спирта прибавляют 3,5 *г* безводн. **IV** и 3,5 *г* $ClCH_2COOH$, нагревают 1 час при 100° и получают гидразотиазолинон-5-метил-I, выход 81%, т. пл. 255°. К теплому р-ру 19 ммолей 5-метил-I и 19 ммолей роданина в 17,5 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 4,65 *г* безводн. **IV**, нагревают 30 мин., разбавляют 100 *мл* воды, отделяют 5-(2-метилселененаль-5)-тиазолидон-4-тион-2, выход 80%, т. пл. 236°. 12 ммолей 5-метил-I, 12 ммолей гиппуровой к-ты, 0,97 *г* безводн. **IV** и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при 60—70° получен 2-фенил-4-(2-метилселененаль-5)-оксазолон-5, выход 83%, т. пл. 156° (из бзл.). 17 ммолей 5-метил-I, 17 ммолей $CH_2(COOH)_2$ и 1,75 *мл* C_5H_5N нагревают 4 часа при 100°, добавляют 29 *мл* насыщ. р-ра Na_2CO_3, отгоняют с паром 5-метил-I и р-ритель, подкисляют HCl, получают β-(2-метилселенофен-5)-акриловую к-ту, выход 60%, т. пл. 162. Ф. Величко

57521. **Реакции в безводном фтористом водороде. III. Получение дихлордифторметана. Ярковский, Пешата, Гудлицкий** (Reactions in anhydrous

hydrogen fluoride. III. Preparation of dichlorodifluoromethane. Jarkovsky L., Pešata V., Hudlicky M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 6, 1827—1835 (англ.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 36284.

57522. Превращение эфиров *п*-толуолсульфокислоты в фториды. Бергман, Шахак (Transformation of toluene-*p*-sulphonates into fluorides. Bergman Ernst D., Shahak I.), Chemistry and Industry, 1958, № 6, 157 (англ.)

Фториды RF (**Iа—д**, где **а** R = *н*-C_6H_{13}, *б* R = *н*-C_8H_{17}, **в** R = $OC(CH_3)_2OCH_2CHCH_2$, **г** R = $NCCH_2$, **д** R = = $C_2H_5OOCCHCH_3$) получены при нагревании соответствующих *п*-$CH_3C_6H_4SO_2OR$ с KF (избыток 50%) в диэтиленгликоле (перечислены в-во, выход в %, т. кип. в °С/760 *мм*): **Iа**, 90, 93; **Iб**, 90, 142; **Iв**, 90, 126—127; **Iг**, 30, 80; **Iд**, 75, 122. А. Берлин

57523. Получение и свойства некоторых виниловых и глицидных фторзамещенных простых эфиров. Брей, Таррант (The preparation and properties of some vinyl and glycidyl fluorethers. Brey Mary L., Tarrant Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6533—6536 (англ.)

Конденсацией этиленгликоля (**I**) с 1,1-дифторолефинами или конденсацией окиси этилена (**II**) с фторзамещ. спиртами (ФС) RCH_2OH (R = CF_3, C_2F_5, C_3F_7) и $CF_3C(CH_3)_2OH$ синтезированы $HOCH_2CH_2OR$ [**IIIа—ж**, где **а** R = CF_2CHFCl, **б** R = CF_2CHCl_2, **в** R = CF_2CHFCF_3, **г** R = CH_2CF_3, **д** R = $CH_2C_2F_5$, **е** R = $CH_2C_3F_7$, **ж** R = = $C(CH_3)_2CF_3$], которые затем превращены в $ClCH_2CH_2OR$ (**IVа—ж**) (обозначения те же). В результате отщепления HCl от **IV** получены $CH_2{=}CHOR$ (**Vа—г**), где **а** R = CF_2CHFCl, **б** R = CH_2CF_3, **в** R = $CH_2C_2F_5$, **г** R = $CH_2C_3F_7$. Взаимодействием ФС с эпихлоргидрином (**VI**) синтезированы глицидные эфиры $OCH_2CHCH_2OCH_2R$ (**VIIа—в**, где **а** R = CF_3, **б** R = C_2F_5, **в** R = C_3F_7); промежуточное образование при этом β-окиси-γ-хлорэфиров доказано на примере получения $CF_3CH_2OCH_2CH(OH)CH_2Cl$ (**VIII**) из **VI** и CF_3CH_2OH (**IX**). Изучены ИК-спектры **Vа—г**, **VIIа—в** и винил-2-этилгексилового эфира (при 25, 45 и 65°) и приведены соображения в пользу существования поворотных изомеров у **Vа—г**. Взаимодействием 1,7 моля KOH в 500 *мл* **I** с ~ 2,5 моля дифторолефина (16 час., 20°) получены следующие **III** (здесь и далее при описании в-в перечислены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*, в скобках т-ра в °С, d_4, в скобках т-ра в °С): **IIIа**, 54, 114—118/100, 1,3795 (21), —; **IIIб**, 30, 62—63/2, 1,4245 (25), 1(4905 (25); **IIIв**, 25, 72—74/40, 1,3192 (25), 1,5227 (25). Одновременно с **IIIб** образуется $(CHCl_2CF_2OCH_2)_2$, 18, 90/2, 2, 1,4194 (25), 1,5786 (25), из которого гидролизом конц. H_2SO_4 получен $(CHCl_2COOCH)_2$, 31, 148—150/3, 1,4840 (25), 1,5386 (25). К р-ру 5 *г* KOH в 1,5 моля ФС прибавляют 1 моль **II** и смесь нагревают 4 часа при 70°; получены следующие **III**: **IIIг**, 50, 84/80, 1,3502 (25), 1,2902 (25); **IIIд**, 32, 87/84, 1,3370 (25), 1,3806 (25); **IIIе**, 62, 91—92/54, 1,3300 (28), 1,4965 (28); **IIIж**, 35, 92/77, 1,3749 (22), 1,1931 (22). К 0,25 моля **III** (в случае **IIIг—ж** в присутствии 100 *мл* $CHCl_3$) постепенно прибавляют 0,29 моля PCl_5 и смесь кипятят 20 мин.; выделены следующие **IV**: **IVа**, 27, 85/100, 1,3882 (25), 1,4471 (25); **IVб**, 27, 86—87/33, 1,4270 (25), 1,4833 (25); **IVв**, 27, 46/37, 1,3349 (25), 1,4749 (25); **IVг**, 53, 114—115/760, 1,3590 (27), 1,3034 (27); **IVд**, 49, 120—121/760, 1,3448 (26), 1,3792 (26); **IVе**, 67, 75/80, 1,3381 (25), 1,4673 (25); **IVж**, 45, 135/760, 1,3784 (25), 1,2102 (25). При гидролизе **IVа, б** образуется соответственно $ClCH_2CH_2OCOCHFCl$, 34, 106/47, 105/45, 1,4369 (23), 1,4256 (23), и $ClCH_2CH_2OCOCHCl_2$, 36, 207—211/760, 1,4719 (25), 1,4544 (25). К ~ 0,2 моля **IV** прибавляют по каплям при нагревании р-р 0,32 моля KOH в 120 *мл* *н*-C_3H_7OH; получены следующие **V**: **Vа**, 52, 71—73/760, 1,3531 (25), 1,2408 (25); **Vб**, 32, 42—48/760, 1,3180 (27), 1,118 (27); **Vв**, 21, 54—60/760, 1,3131 (27), 1,227 (27); **Vг**, 18, 78—82/760, 1,3111 (26), 1,343 (26). Взаимодействием 0,5 моля ФС, 0,5 моля **VI** и р-ра 0,62 моля NaOH в 300 *мл* воды (16 час., 20°) получены следующие **VII**: **VIIа**, 31, 132—135/760, 1,3560 (25), 1,2666 (25); **VIIб**, 18, 81—79/86—84, 1,3419 (25), 1,3534 (25); **VIIв**, 23, 79/40, 1,3350 (25), 1,4429 (25). Из 1 моля **IX**, 2 молей **VI** и 2 *мл* пиридина (12 час., 80—90°) синтезирован **VIII**, 50, 85—86/19, 1,3951 (25), 1,3716 (25). Одновременно с **VIIа** образуется $(CF_3CH_2OCH_2)_2CHOH$, 19, 86/16, 1,3528 (25), 1,3890 (25), а одновременно с **VIIв** образуется $(C_3F_7CH_2OCH_2)_2CHOH$, 24, 112—115/15, 1,3338 (25), 1,5569 (25). А. Берлин

57524. Трифторантипирин. Гриллот, Афтергут, Боттерон (Trifluoroantipyrene. Grillot Gerald F., Aftergut Siegfried, Botteron Donald G.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 119—120 (англ.)

Метилированием 1-фенил-3-трифторметил-5-пиразолона (**I**) получен трифторантипирин (**II**), синтезированный также из $CF_3COCH_2COOC_2H_5$ (**III**) и $C_6H_5NHNHCH_3$ (**IV**). **II**, в отличие от антипирина, не вступает в конденсацию Манниха с CH_2O и пиперидином. Кипятят 1 час смесь 0,1 моля **III**, 0,1 моля $C_6H_5NHNH_2$, 20 *мл* CH_3OH и 2 *мл* конц. HCl, разбавляют водой, охлаждают фильтрат, выход **I** 79%, т. пл. 193—193,5°. Смесь 68 ммолей **I** и 0,32 моля $(CH_3)_2SO_4$ нагревают 1,5 часа при 110—120°, после охлаждения и добавления 100 *мл* эфира выделен **II**, выход 72%, т. пл. 139,2—140,2° (из CH_3OH). Нагреванием (72 часа, 130—150°) 5 *г* **III** с 3,3 *г* **IV** получено 30 *мг* **II**. С. Иоффе

57525. О синтезе меченных C^{14} оротовой кислоты (4-урацилкарбоновой-[2-C^{14}] кислоты), пировиноградной-[2-C^{14}] кислоты и метилового эфира бромуксусной-[1-C^{14}] кислоты. Дреман, Борн (Über die Synthese C^{14}-markierter Orotsäure (4-Uracilkarbonsäure-2-C^{14}), Brenztraubensäure-2-C^{14} und Bromessigsäuremethylester-1-C^{14}. Drehmann Ursula, Born Hans-Joachim), J. prakt. Chem., 1957, **5**, № 3—4, 200—208 (нем.)

Улучшены методы получения 4-урацилкарбоновой-[2-C^{14}] к-ты (**I**), пировиноградной-[2-C^{14}] к-ты (**II**) и $BrCH_2C^{14}OOCH_3$ (**III**). 228,9 *мг* $BaC^{14}O_3$ (радиоактивность *а* 204 *μкюри*) прокаливали в токе сухого NH_3 (газ) 5 час. при 800°, полученный BaNCN разлагали H_2SO_4, NH_2CN гидролизовали до $NH_2C^{14}ONH_2$ (**IV**), выход **IV** в смеси с $(NH_4)_2SO_4$ 1 *г* (*а* 202 *μкюри*), выход **IV** 10 *мг* (*а* 18,8 *μкюри*). К 130 *мл* олеума (15% SO_3) прибавляли за 30 мин. при 0° 45 *г* лимонной к-ты (**V**), затем при <45° смесь 45 *г* **V**, 30 *г* NH_2CONH_2 и 850 *мг* **IV** + $(NH_4)_2SO_4$ (*а* 172 *μкюри*), смесь нагревали 30 мин. при 70—75°, выливали на 400 *г* льда, через 3—4 дня (—15°) получили 4-урацилуксусную-[2-C^{14}] к-ту (**VI**), выход 25,3% (*а* 47,5 *μкюри*), т. пл. 322° (разл.). 14 *г* **VI** + H_2O (*а* 28 *μкюри*), 25 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 196 *мл* воды и 38,2 *г* конц. H_2SO_4 нагревали до 55—60°, перемешивали 1 час при 75—80°, выход **I** 66%, т. пл. 342° (разл.) (*а* 21,2 *μкюри*). 1,1 *мл* $CH_3C^{14}OOK$ (*а* 88 *μкюри*) и конц. водн. р-р 2 *г* CH_3COOK упаривали досуха, к остатку (*а* 88 *μкюри*) прибавляли 3,125 *г* C_6H_5COOH и 12,5 *мл* C_6H_5OBr, нагревали 10 мин. при 60—70°, отгоняли $CH_3C^{14}OBr$, выход 90,3% (*а* 80,3 *μкюри*). К 4 *г* последнего медленно прибавляли 2,92 *г* CuCN, нагревали 3 часа при 100°, выход $CH_3C^{14}OCN$ (**VII**) 64,7% (*а* 52 *μкюри*). 1,45 *г* **VII** омыляли 1—2 *мл* 37,5%-ной HCl, охлаждали, добавляли NH_4Cl, растворяли в воде, прибавляли 3,5 *мл* 1 н. HCl, нагревали 2 часа при 100°, водн. р-р насыщали NaCl, эфиром извлекали **II**, выход 81,5%, (*а* 44,5 *μкюри*). 3,2 *мл* лед. CH_3COOH, 0,25 *мл* 85,5%-ной $CH_3C^{14}OOH$ (*а* 176 *μкюри*), 1,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$,

6 капель пиридина и 1,0 *мл* Br_2 нагревали до обесцвечивания, прибавляли 0,4 *мл* воды, отгоняли CH_3COOH и воду при 60°/30 *мм*, остаток обрабатывали 2,69 *г* CH_2N_2, выход III 17% (*а* 37,7 μ*кюри*). М. Шаткина

57526 К. **Практикум по органической химии и химии нефти. Давидович Г. В.** Тбилиси, «Техника да шрома», 1956, 186 стр., илл., 4 р. 30 к. (груз.)

57527 К. **Кислородсодержащие гетероциклы** (Les hétérocycles oxygénés. Paris, Centre nat. rech. scient., 1957, 391 p., ill., 2500 fr.) (франц.)

57528 Д. **Синтез и свойства дициклопентилалканов. Станко В. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1958

57529 Д. **Алкилирование окси- и алкоксизамещенных циклических соединений олефинами. Мишиев Д. Е.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти, АН АзербССР, Баку, 1958

57530 Д. **N′-фосфорпроизводные нитро- и аминофенилсульфамидов. Фещенко Н. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН УССР, Киев, 1958

См. также разделы **Промышленный органический синтез и Промышленный синтез красителей и реферати**: Соединения алифатич. 56807, 56811, 58409, 58474, 58542, 58549, 58580, 858791; 21747Бх; алициклич. 58455; ароматич. 56423, 56425, 56451, 56810, 58407, 58441—58445, 58452—58454, 58456, 58457, 58459—58461, 58463, 58464, 58537, 58540, 58541, 58548, 58591, 58786; гетероциклич. 56417, 56448, 56812, 58439, 58446, 58465—58473; 21566Бх, 22769Бх; элементорганич. 58449, 58451

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

57531. **Применение формазановой реакции в области химии углеводов. Мештер** (Die Anwendung der Formazanreaktion auf dem Gebiete der Kohlenhydratchemie. Mester L.), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 23—24, 289—303 (нем.)

Обзор. Рассмотрены механизмы р-ции образования формазанов и новые способы их получения, структура формазанов, образование ими комплексов с металлами и применение этих комплексов для анализов, образование соединений тетразолия и применение их как биологич. индикаторов и для определения редуцирующих сахаров, влияние света на соединения тетразолия и на формазаны. Библ. 35 назв. Г. Таращанский

57532. **Об ацетатах пентоз. Ацетилирование в присутствии серной кислоты. Земплен, Дёри** (Über acetate von Pentosen. Acetylierung durch Schwefelsäure-Katalyse. Zemplen G., Döry I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **12**, № 2, 141—147 (нем.; рез. русск., англ.)

При ацетилировании пентоз $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. H_2SO_4 на холоду образуются α-тетраацетаты. К смеси 65 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 4 *мл* H_2SO_4 при 0° и перемешивании прибавляют 20 *г* D-ксилозы в течение 2,5 час. и смесь перемешивают еще 2,5 часа. Получают 25,7 *г* α-тетраацетил-D-ксилозы, т. кип. 149—150°/0,2 *мм*, т. пл. 59° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ +84,9° (хлф.), и 3,8 *г* β-изомера. Аналогично проводят ацетилирование L-ксилозы, D- и L-арабинозы, D-рибозы и L-рамнозы. Впервые получены: α-тетраацетил-L-ксилоза (I), α-тетраацетил-D-арабиноза (II), α-тетраацетил-L-рамноза (III). I, II и III получены также из β-изомеров нагреванием последних с $ZnCl_2$ в $(CH_3CO)_2O$. Впервые в кристаллич. состоянии получена β-тетраацетил-D-арабиноза (IV) нагреванием (~100°) D-арабинозы с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa. Указаны полученные в-ва, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $[\alpha]^{25}D$ в $CHCl_3$: I, 152—153/0,2, 60—61 (из сп.), —89°; II, 149—150/0,15, 96—97° (из сп.), —139°; III, 154/0,2 —, —60,3°; IV; —, 95,5—96 (из сп. или воды), —43,1° (18°). В. Векслер

57533. **Полярографическое и поляриметрическое изучение мутаротации глюкозы. Цукамото** (Tsukamoto Tsutomu), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 11, 854—858 (японск.)

Изучена полярографич. волна β-D-глюкозы (I). Полярографич. волна не наблюдается при pH < 6 [для α-D-глюкозы (II) при pH < 5], высота волны в щел. и нейтр. среде не зависит от давления Hg, максим. высота волны наблюдается сразу после растворения I, при стоянии р-ра волна уменьшается до наступления определенного равновесного значения, после чего не изменяется. Используя полярографич. данные ранее описанным способом (РЖХим, 1955, 15976; 1957, 3792), рассчитаны значения *k* (сек.$^{-1}$) для различных pH (6—12,4) при мутаротации I и II. Эти же значения определены из поляриметрич. измерений (Hudson C. S., J. Amer. Chem. Soc., 1907, **29**, 1571). На основании полученных результатов заключено, что в кислых и нейтр. средах мутаротация глюкозы проходит по схеме: α-глюкоза ⇄ альдоформа ⇄ β-глюкоза. В щел. среде из глюкозы образуется необратимо фруктоза: D-глюкоза ⇄ ⇄ ендиол ⇄ D-манноза; D-фруктоза. Л. Яновская

57534. **К методике синтеза производных аль-форм сахаров. Козлова Л. М.,** Научн. работы студ. Моск. фармацевт. ин-та, 1957, вып. 1, 5—12

С целью разработки нового пути синтеза аль-форм сахаров по схеме: фенилгидразон гексозы → пентаацетат фенилгидразона → пентаацетат гексозы, получают по известным методикам (4-нитро)-фенилгидразоны (НФГ) (более стабильные, чем фенилгидразоны) следующих сахаров (даны выход в %, т. пл. в °С и выход в % и т. пл. в °С пентаацетата): аль-галактоза, 67, 190—192, 83, 194; аль-манноза, 75, 194—195, 90; глюкоза, 59, 185, 81, а также НФГ бензальдегида (I), т. пл. 192°. НФГ расщепляют кипячением (1 час) в водно-спирт. среде с C_6H_5CHO (II). Степень расщепления (СР) снижается с уменьшением конц-ии воды в р-ре, что говорит в пользу гидролитич. характера р-ции. СР увеличивается при избытке II. У глюкозы НФГ преимущественно в циклич. форме расщепление протекает хуже, чем у маннозы и галактозы. СР определяют по кол-ву выделившегося I. В. Зеленкова

57535. **Действие диазометана на пентаацетаты альдегидо-D-глюкозы и альдегидо-D-галактозы. Вулфром, Уэйсблат, Эванс, Миллер** (The action of diazomethane on the pentaacetates of *aldehydo*-D-glucose and *aldehydo*-D-galactose. Wolfrom M. L., Weisblat D. I., Evans Evan F., Miller J. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6454—6457 (англ.)

При действии CH_2N_2 на пентаацетаты (ПА) альдегидо-D-галактозы (I) и альдегидо-D-глюкозы (II) образуются ПА 1,2-*бис*-дезокси-3-кетогалаоктулозы (III) и соответственно -глюкооктулозы (IV). Выделен промежуточный продукт р-ции ПА 1-дезоксикето-D-глюкогептулозы (V). При р-ции р-ра 8 *г* I в абс. $CHCl_3$ с эфирным р-ром CH_2N_2 (~20°, ~15 час.) и упаривании получают III, выход 5,4 *г*, т. пл. 99—100° (из 50%-ного сп.), $[^{25}]D$ —10° (*с* 4; абс. хлф.). Строение III доказано его синтезом из пентаацетил-D-галактонилхлорида и диазоэтана. Оксим III, т. пл. 151—152° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{27}D$ +23° (*с* 2,6; абс. хлф.). Из II аналогично получают 4,5 *г* IV, т. пл. 90—91° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{26}D$ +11,5° (*с* 3,7; абс. хлф.). Строение IV также доказано встречным синтезом аналогично III. Из 20 *г* II в смеси 80 *мл* $CHCl_3$ и 20 *мл* CH_3OH (0—5°) с 460 *мл*

2,5 *M* эфирного р-ра CH_2N_2 (~20°, 40 час.) получили V, выход 4,6 *г*, т. пл. 91—92° (из ацетона-эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ +7° (*c* 3,9; хлф.). Приведены УФ-спектры III и IV; рентгеновские спектры III, IV, V. А. Лютенберг

57536. **Действие тетраацетата свинца на 2-(α-D-галактопиранозил)-D-глюкозу, приготовленную из умбеллиферозы. Викстрем** (L'action du tétraacétate de plomb sur l'α-D-galactopyranosyl-2-D-glucose, préparé à partir de l'umbelliférose. Wickstrøm Alf), Acta chem. scand., 1957, 11, № 9, 1473—1476 (франц.)

Частичным гидролизом умбеллиферозы [2-(α-D-галактопиранозил)-α-D-глюкопиранозил- β-D-фруктофуранозида] (I) получен восстанавливающий дисахарид, 2-(α-D-галактопиранозил)-D-глюкоза (II), имеющий связь (1→2). Изучена р-ция между тетраацетатом свинца (III) и II. Согласно Перлину (см. РЖХим, 1957, 1009, 71722), в присутствии катализатора (CH_3COOK) III окисляет сахара, О-замещ. при $C_{(2)}$, с образованием их линейной формы и выделением молекулы CH_2O; в отсутствие катализатора и при ~20° эти сахара устойчивы по отношению к III в первые 30 мин. контакта. Эта устойчивость, а также выделение 1 моля CH_2O во время каталитич. р-ции отличают дисахариды (1→2) от всех других восстанавливающих дисахаридов. Окисление II без катализатора проходит медленнее по сравнению с окислением 4-β-D-галактопиранозил)-D-глюкозы (лактозы) (IV). Результаты каталитич. окисления II не совпадают с данными Перлина, так как при окислении образуется только 0.55 моля CH_2O (через 5 час.). Кол-во потребленного III и выделившегося CO_2 соответствует кол-ву CH_2O. Эти результаты можно объяснить тем, что циклич. полуацеталь, образующийся из исследуемого дисахарида, не так легко раскрывается во время окисления III, как цикл 2-О-метил-D-глюкозы. Дана схема окисления II при помощи III. II получен нагреванием (100°) 0,8 *г* I в 70 *мл* 0,01 н. H_2SO_4 до полного отщепления фруктозы (2—3 часа, контроль хроматографией на бумаге). Гидролизат нейтрализуют $BaCO_3$, дисахарид выделяют и очищают при помощи угольно-целитовой колонки (Whistler R. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 677), выход 0,30 *г*, т. пл. 118—120°, $[\alpha]^{20}D$ +145° (*c* 2; вода), не дает озазона. Окисление II производилось по Перлину. CH_2O определен фотометрически (Alexander B. и др., J. Biol. Chem., 1945, 160, 51), а в некоторых опытах при помощи димедона. Л. Михайлова

57537. **Окисление глюкозидов. V. Окисление 6-тритил-α-D-метилглюкопиранозида и 6-тритил-β-D-метилглюкопиранозида хромовым ангидридом. Теандер** (The oxidation of glycosides. V. Oxidation of methyl 6-O-trityl-α-D-glucopyranoside and methyl 6-O-trityl-β-D-glucopyranoside with chromium trioxide. Theander Olof), Acta chem. scand., 1957, 11, № 9, 1557—1564 (англ.)

При окислении α- и β-метилглюкозидов 6-тритил-D-глюкопиранозы (α-I, β-I) CrO_3 в ацетоне образуется после детритилирования смесь 2-оксо-(II), 3-оксо-(III) и 4-оксометилглюкозидов (IV) соответственно α- и β-ряда. Для доказательства строения II—IV восстанавливали скелетным Ni и гидролизовали. Во всех случаях выделена глюкоза и из II манноза, из III аллоза, из IV галактоза. Растворили 65,0 *г* β-I в 800 *мл* ацетона, прилили при 5° р-р 22,5 *г* CrO_3 в 800 *мл* ацетона, выдержали при ~20° 30 мин., профильтровали, сконцентрировали в вакууме и обработали 6 н. HCl в спирте. После удаления Cl^- р-р упарили и отделили $(C_6H_5)_3COH$. Остаток растворили в воде и пропустили через катионит и анионит, затем фракционировали на угольно-селитовой колонке. Выделены: 0,5% β-II, т. пл. 120—121° (испр.), $[\alpha]^{22}D$ —47° (*c* 2; вода); 4,7% β-III, т. пл. 129,5—131°, $[\alpha]^{22}D$ —62° (*c* 2; вода); кроме 0,4% β-IV, в смеси найдены 0,4% 6-оксо-β-D-метилглюкопиранозида и 4,6-диоксо-β-D-метилглюкопиранозид. Аналогично окислили α-I и выделили 0,3% α-II, 2,0% α-III, аморфный, $[\alpha]^{22}D$ +84° (*c* 2; вода), 0,4% α-IV. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 19340. А. Юрпевич

57538. **Получение N-глюкозидов *n*-аминобензойной, сульфаниловой кислот и их производных. Разумовская Е. И.**, Научн. работы студ. Моск. фармацевт. ин-та, 1957, вып. 1, 17—24

При сравнении каталитич. активности HCl-к-ты (I), NH_4Cl и лед. CH_3COOH (II) в синтезе различных N-гликозидов в водно-спирт. среде (при кипячении) установлено, что глюкозид *n*-аминобензойной к-ты получается с наилучшим выходом (80,5%) в отсутствие катализатора, глюкозид анестезина с II (выход 81%), глюкозид сульфаниламида с I (выход 88,9%). Из *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида и спирта при добавлении 25%-ного NaOH в некотором избытке при 10—15° синтезирован этиловый эфир N-ацетиламинобензолсульфокислоты, выход 56,7%, т. пл. 114—115°. При дезацетилировании 2 н. HCl (к-та I) с нагреванием получают хлоргидрат этилового эфира сульфаниловой к-ты, выход 80%. Отмечается лучшая растворимость N-глюкозидов по сравнению с агликонами (для анестезина увеличивается с введением глюкозного остатка в 8 раз). В. Зеленкова

57539. **О метилировании производных N-ацетилглюкозамина. Кун, Бер** (Zur Methylierung von N-Acetylglucosamin-Derivaten. Kuhn Richard, Baer Hans Helmut), Liebigs Ann. Chem., 1958, 611, № 1—3, 236—241 (нем.)

Для метилирования производных N-ацетилглюкозамина вместо Ag_2O использована BaO и в качестве растворителя диметилформамид (I), что позволяет сразу получать полностью метилированный продукт. 5 *г* N-ацетил-β-этил-D-глюкозаминида, 50 *мл* I, 15 *мл* CH_3J и 18,4 *г* BaO энергично перемешивают 7,5 час., наружным охлаждением поддерживают т-ру не выше 40—45°, извлекают $CHCl_3$; получают 82% 3,4,6-триметил-N-ацетил-β-этил-N-глюкозаминида, т. пл. 190—191° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ +5,9° (или +5,6°) (*c* 2, хлф.), $[\alpha]^{20}D$ —16,7° (*c* 2, CH_3OH). Выход не понижается, если р-цию вести без охлаждения или с влажным I. Аналогично из N-ацетиллактозаминола (II) получено 90% октаметил-N-ацетиллактозаминола[1,3,5,6-тетраметил-2-дезокси-2-ацетамино-4-(2,3,4,6-тетраметил- D-галактопиранозил)-D-сорбита], т. кип. 205—210°/0,001 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ —18,6° (*c* 1,4, хлф.), $n^{20}D$ 1,4672; из N-ацетил-4,6-бензилиден-α-бензил-D-глюкозаминида (III)—86% N-ацетил-3-метил-4,6-бензилиден-α-бензил -D- глюкозаминида, т. пл. 273° (из C_5H_5N и толуола), $[\alpha]^{20}D$ +96° (*c* 1, C_5H_5N). Строение продуктов метилирования подтверждено ИК-спектрами. Охарактеризованы, кроме того, следующие в-ва. II получен гидрированием KBH_4 N-ацетиллактозамина, аморфный порошок, переосажден из CH_3OH-эфира. N-Ацетил-α-бензил-D-глюкозаминид (IV) получен обычным способом (0,5% HCl, кипячение 30 мин.), осажден эфиром, выход 43%, т. пл. 183—184° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ +168,5° (*c* 1, вода). III получен из IV, выход 52—64%, т. пл. (разл.) 262° (из C_5H_5N + вода), $[\alpha]^{23}D$ +114° (*c* 1,1, C_5H_5N). N-Ацетил-3-бензоил-4,6-бензилиден-α-бензил -D- глюкозаминид, т. пл. 218—220° (из бзл.), $[\alpha]^{23}D$ +44° (*c* 1, C_5H_5N). N-Ацетил-3-бензоил-α-бензил-D-глюкозаминид (V), т. пл. 95—97° (из бзл.), $[\alpha]^{23}D$ +106° (*c* 1, C_5H_5N). Описано метилирование V посредством CH_3J + Ag_2O в среде I: из 3 *г* V получено 0,95 *г* N-ацетил-3,4,6-триметил-α-бензил-D-глюкозаминида, т. кип. 160—180° (т. бани)/$5 \cdot 10^{-3}$ *мм*, т. пл. 151—152° (эф. + CH_3OH, 4 : 1), $[\alpha]^{20}D$ +148° (*c* 0,5 или 2, хлф.). В. Векслер

57540. О реакциях D-глюкозамина. VII. Превращения производных 1-фтор-N-тозил-D-глюкозамина и производных 1-фтор-N-метил-N-тозил-D-глюкозамина. Михель, Михаэлис (Über die Reaktionen des D-Glucosamins. VII. Umsetzungen der 1-Fluor-N-tosyl-D-glucosamin-Derivate und der 1-Fluor-N-methyl-N-tosyl-D-glycosamin-Derivate. Micheel Fritz, Michaelis Eberhard), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 188—194 (нем.)

К р-ру 21,5 *г* хлоргидрата D-глюкозамина в 100 *мл* 1 н. NaOH прибавляют 100 *мл* 10%-ного р-ра *n*-тозилхлорида (I) в ацетоне, перемешивают и после образования гомогенной смеси прибавляют еще 50 *мл* 1 н. NaOH и 50 *мл* р-ра I, а затем еще 2 раза по 25 *мл* того и другого, р-р сгущают в вакууме и выделяют N-тозил-α-D-глюкозамин, выход 75—78%, т. пл. 160—163° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +37° (5 мин.)→ +28,8° (10 час., *c* 1; CH_3OH); 1,3,4,6-тетраацетил-N-тозил-α-D-глюкозамин (II), выход 80%, т. пл. 126—127° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +75±1° (*c* 1; хлф.). 20 *г* II и 40 *мл* безводн. HF выдерживают 15 мин. при —10° и 15 мин. при 20°, разлагают льдом с $CHCl_3$, экстракт промывают р-ром $NaHCO_3$; обработкой CH_3OH получают α-1-фтор-N-тозил-3,4,6-триацетил-D-глюкозамин (III), выход 80%, т. пл. 146—147°, $[\alpha]^{22}D$ +66±0,5° (*c* 1; хлф.); при обработке III р-ром CH_3ONa в CH_3OH с выходом 95% образуется α-1-фтор-N-тозил-D-глюкозамин (IV), т. пл. 136° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ +55,5° (*c* 1; CH_3OH). Р-р 9 *г* IV в 10 *мл* абс. CH_3OH с 75 *мл* 2 н. CH_3ONa кипятят 1 час, нейтрализуют HCl, выпаривают в вакууме и выделяют 2-амино-2-дезокси-N-тозил-D-глюкозан-α (1,5) β (1,6) (V), выход 60% (с 1 н. CH_3ONa 42%), т. пл. 194° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —44±0,5° (*c* 1; CH_3OH), идентичен с известным продуктом (РЖХим, 1957, 26935). Маточный р-р выпаривают многократно с C_6H_6 и ацетоном в вакууме, ацетилируют как обычно, выход ацетата 2,9 *г*, т. пл. 146° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —19° (*c* 1; хлф.); ацетат омыляют $CH_3ONa + CH_3OH$ (∼20°) и выделяют из этилацетата β-метил-N-тозил-D-глюкозаминид, выход 12% (на IV), т. пл. 159°, $[\alpha]^{22}D$ —53,5° (*c* 1; CH_3OH). II с HBr и CH_3COOH превращают в α-1-бром-N-тозил-3,4,6-триацетил-D-глюкозамин, т. пл. 148° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +136° (хлф.), и далее с AgF в абс. CH_3CN в β-1-фтор-N-тозил-3,4,6-триацетил-D-глюкозамин (VI), выход 77%, т. пл. 148°, $[\alpha]^{20}D$ +3° (*c* 1; хлф.), который с CH_2N_2 в CH_3OH (при каталитич. действии металлич. шпателя) образует β-1-фтор-N-метил-N-тозил-3,4,6-триацетил-D-глюкозамин (VII), выход 58%, т. пл. 147—148° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +6,9° (*c* 1; хлф.); при смешении с VI (1 : 1), т. пл. 158—159°, вследствие образования мол. соединения в иных соотношениях образуются смешанные кристаллы (приведена кривая: состав — т. пл. и т. спекания). VII омыляют CH_3ONa и CH_3OH до β-1-фтор-N-метил-N-тозил-D-глюкозамин, выход 96%, т. пл. 148—150° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]D$ —6,2° (*c* 1; CH_3OH). Из р-ра 5 *г* III в 100 *мл* CH_3OH с CH_2N_2 в эфире получают α-1-фтор-N-метил-N-тозил-3,4,6-триацетил-D-глюкозамин, выход 86%, т. пл. 117—118° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +62,8° (*c* 1; хлф.), после омыления CH_3ONa из смеси ацетон-C_6H_6 (1 : 2) кристаллизуется α-1-фтор-N-метил-N-тозил-D-глюкозамин, выход 68%, т. пл. 83°, $[\alpha]^{20}D$ +56° (*c* 1; CH_3OH). II с CH_2N_2 с введением металлич. шпателя превращают в 1,3,4,6-тетраацетил-N-метил-N-тозил-α-D-глюкозамин, выход 68% (с $CH_3J + Ag_2O$ 62%), т. пл. 119°, $[\alpha]^{22}D$ +76,5° (*c* 1; хлф.); образует мол. соединение и смешанные кристаллы с II (приведены кривые: состав, т-ра плавления и т-ра спекания). Из 2-амино-2-дезокси-N-тозил-3,4-диацетиллевоглюкозана, полученного (судя по схеме) ацетилированием V, получают с CH_2N_2 2-амино-2-дезокси-N-метил-N-тозил-3,4-диацетил-D-глюкозан-α (1,5) β (1,6), выход 73%, т. пл. 118° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —80° (*c* 1,1; хлф.). Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 53981.

В. Зеленкова

57541. Синтез N-глицил-D-рибофуранозиламинов. Баддили, Бьюкенен, Ходжес, Прескотт (Synthesis of the N-glycyl-D-ribofuranosylamines. Baddiley J., Buchanan J. G., Hodges R., Prescott J. F.), Proc. Chem. Soc., 1957, May, 148—149 (англ.)

Метод синтеза N-глицил-β-D-глюкозиламина применен для получения α- и β-N-глицил-D-рибофуранозиламинов (α-I и β-I). Действием NaN_3 на трибензоилрибозилхлорид в CH_3CN получен 2,3,5-трибензоил-β-D-рибофуранозилазид (II), выход 76%. Каталитич. восстановление II дает неустойчивый амин; обработкой его этилкарбонатом бензилоксикарбонилглицина с последующей очисткой на Al_2O_3 и дебензоилированием получены N-бензилоксикарбонаты I — аномер, т. пл. 169—170°, $[\alpha]D$ +63,3° (C_5H_5N), и из маточного р-ра моногидрат β-аномера, т. пл. 98—101°, $[\alpha]D$ —31,9° (C_5H_5N). Гидрогенолизом последних получены α-I, $[\alpha]D$ +88,9° (вода), и β-I, $[\alpha]D$ —49,7° (вода).

Р. Топштейн

57542. Полиоксиалкилтиазолы. II. Каньяс-Родригес (Polihidroxialquil-tiazoles. II. Cañas Rodríguez A.), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1957, B53, № 11, 705—708 (исп.; рез. англ.)

4,83 *г* пентаацетил-1-бромкетоглюкогептулозы и 0,76 *г* тиомочевины в 10 *мл* спирта кипятят 30—45 мин., получают 2-амино-4-(D-*глюко*-пентаацетоксипентил)-тиазол (I), выход 4,5 *г*, т. пл. 175—176° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ +130,8° (*c* 1,146; CH_3OH). I образуется также при 2-часовом кипячении спирт. р-ра 4,5 *г* пентаацетил-1-диазо-1-дезоксикето-D-*глюко*-гептулозы и 0,8 *г* тиомочевины. Смесь р-ра 2,3 *г* I в 50 *мл* CH_3OH и 4 *мл* 0,4 н. $Ba(OH)_2$ в CH_3OH выдерживают 24 часа на холоду, выделяют 1,05 *г* 2-амино-4-D-*глюко*-пентаоксипентил)-тиазола (II), т. пл. 153—154° (из CH_3OH), $[\alpha]^{16}D$ +22° (*c* 1,026; вода). Строение I и II подтверждено их УФ- и ИК-спектрами (приведены кривые), а также окислением II посредством $NaJO_4$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 15418.

С. Завьялов

57543. Исследование глюкофруктозанов топинамбура (земляной груши). Стрепков С. М. (Untersuchungen über Glucofructosane der Topinambur. Strepkov Sergej Martinowitsch), Liebigs Ann. Chem., 1958, 611, № 1—3, 259—263 (нем.)

Из центральных частей крупных осенних клубней (К) и из столонов (СТ) *Helianthus tuberosus* выделены глюкофруктозаны. Из СТ выведены глюкофруктозаны, построенные из 24 (I), из К выделены глюкофруктозаны, построенные из 26 (II) остатков гексоз. Исследование продуктов кислотного гидролиза, исчерпывающе прометилированных I и II, привело к одним и тем же в-вам; 1,3,4,6-тетраметил-(III), 3,4,6-триметил-(IV)-фруктозе, 2,3,4,6-тетраметил-(V), 2,3,6-триметил-(VI) глюкозе, в отношении III : IV : V : VI = = 1 : 21 : 1 : 1 для I и 1 : 23 : 1 : 1 для II. Перечисляются последовательно для I, II их свойства, свойства их производных, продуктов расщепления. Уд. вращение в воде: —34°, —35,2°. Время в минутах 50% гидролитич. расщепления (1 н. H_2SO_4, 20°) 330, 348; $[\alpha]^{20}D$ в $CHCl_3$ для ацетильного производного: —18, —20,4°; $[\alpha]^{20}D$ в $CHCl_3$ для перметилированного производного: —47,3, —49°. Выходы (в %): III 4,3, 3,8; IV 87,2, 88,5; V 4,3, 3,9; VI 4,2, 3,8. I и II не восстанавливают р-р Фелинга. На основании полученных данных автор считает, что I и II представляют собою цепи, построенные из остатков фруктозы (VII) и глюкозы (VIII). На одном конце цепи расположен остаток VII, связанный с соседним остатком фруктозидной связью. На другом конце молекулы расположен остаток VIII, связанный глюкозидной связью. Цепь построена из

остатков VII, связанных в положениях 1,2. Внутри цепи имеется молекула VIII, связанная с одной стороны глюкозидной связью с $C_{(4)}$ соседней молекулы VII, с другой — фруктозидной связью другой соседней молекулы VII со своим $C_{(4)}$. Выделение I и II проводили фракционированным извлечением растительного материала спиртом различных конц-ий. Белки осаждали ацетатом свинца, избыток Pb-иона удаляли осаждением Na_2HPO_4. Очистку проводили растворением в воде и осаждением спиртом. Гидролиз метилированного продукта проводился кипячением с 1%-ным спирт. р-ром $(COOH)_2$. Разделение проводили хроматографией на силикагеле. Е. Алексеева

57544. 2-α-L-Фукопиранозил-D-галактоза и 2-α-L-фукопиранозил-D-талоза. О действии щелочи на олигосахариды. Кун, Бер, Гауэ (2-α-L-Fucopyranosyl-D-galaktose und 2-α-L-Fucopyranosyl-D-talose. Zur Einwirkung von Alkali auf Oligosaccharide. Kuhn Richard, Baer Hans Helmut, Gauhe Adeline), Liebigs Ann. Chem., 1958, **611**, № 1—3, 242—249 (нем.)

Исследованы продукты, образующиеся при нагревании олигосахаридов, выделенных из женского молока, с 0,05 н. Na_2CO_3 (20 мин. на водяной бане, р-р Na_2CO_3 предварительно доводили до кипения). Из трисахарида фруктозидолактозы получено 61% 2-α-L-фукопиранозил-D-галактозы (ФГ) и 14,6% 2-α-L-фукопиранозил-D-талозы (ФТ) наряду с небольшими кол-вами других в-в. Аналогично в тех же соотношениях (~60% и ~ 20%) ФГ и ФТ образуются из тетрасахарида лактодифукотетраозы, пентасахарида лакто-N-фукопентаозы-I и гексасахарида лакто-N-дифукогексаозы. Тем самым доказано, что 1,2-глюкозидная связь весьма устойчива к действию щелочи: она не разрушается в условиях р-ции и, кроме того, возможна перегруппировка ФГ ⇄ ФТ без отщепления остатка фукозы. Последнее подтверждено на опыте: из ФГ и ФТ с Na_2CO_3 получается одинаковая смесь ~2/3 ФГ и ~1/3 ФТ. Принимается, что перегруппировка идет через общую енольную форму CHOH=C—O—Fuc (где Fuc — остаток фукозы; далее Gal — галактозы, Gl — глюкозы, Ac — ацетил). Полученные данные позволяют установить строение указанного гексасахарида как α-L-Fuc-(1 → 2)-β-D-Gal-(1 → 3)[-α-4-Fuc-(1 → 4)]-β-N-AcGl-(1 → 3)-β-D-Gal-(1 → 4)-D-Gl и пентасахарида лакто-N-фукопентаозы-II как β-D-Gal-(1 → 3)-[α-L-Fuc(1 → 4)]-β-N-AcGl(1 → 3)-β-D-Gal-(1 → 4)-D-Gl, где NAcGl представляет N-ацетилглюкозамин. ФГ — аморфный порошок $[\alpha]^{23}D$ —56,5° (*c* 1, вода), бензилфенилгидразон, т. пл. 164—166° (из 90%-ного сп.). ФТ — аморфный порошок $[\alpha]^{23}D$ —120° (*c* 1,03; вода). Гидролиз на 50% при действии 1 н. H_2SO_4 (70°) происходит для ФГ и ФТ за 27 и 22 мин. соответственно. Значения $R_{лакт}$ для ФГ 1,49, для ФТ 1,185 (пиридин-этилацетат-вода, 1 : 2 : 2, верхний слой). Строение ФГ доказано восстановлением KBH_4 и последующим гидролизом: обнаружена фукоза. В. Векслер

57545. О фенолгликозидах. Сообщение IX. Синтез различных *o*- и *n*-оксифенилалкил-β-D-глюкопиранозидов и их расщепляемость эмульсином миндаля. Вагнер (Über die Synthese verschiedener *o*- und *p*-Hydroxyphenylalkyl-β-D-glucopyranoside und ihre Spaltbarkeit durch Mandel-Emulsin. 9. Mitteilung. Über Phenolglykoside. Wagner Günther), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 12, 625—637 (нем.)

С целью сравнения скорости расщепления эмульсином миндаля синтезирован ряд *o*-, *n*-, *м*-оксифенилалкилкетон-β-D-глюкопиранозидов. Ферментативному расщеплению подвергали 1%-ные р-ры указанных глюкозидов и для сравнения β-D-глюкозидов трех эфиров салициловой к-ты в присутствии фосфатного буфера (pH 5,0) (РЖХим, 1957, 74522). Для определения скорости расщепления (СР) сначала определяли время *t* (в мин.), в течение которого расщеплению, подвергается 50% субстрата; на основании *t* вычисляли СР = 1/*tf*, где *f* кол-во фермента в 50 *мл* р-ра. Для орто-соединений СР падает с увеличением длины цепи или с ее разветвлением. Для пара-соединений величины СР мало разнятся между собой, СР для мета-соединений занимает промежуточное положение между пара- и орто-, но ближе к орто-соединениям. Перечисляются название β-D-глюкопиранозида (Г), *t*, СР: *o*-$CH_3COC_6H_4OГ$ (*o*-**I**), 13, 0,77; *o*-$C_2H_5COC_6H_4OГ$ (*o*-**II**), 45, 0,22; *o*-*н*-$C_3H_7COC_6H_4OГ$ (*o*-**III**), 58, 0,17; *o*-изо-$C_4H_9COC_6H_4OГ$ (*o*-**IV**), 137, 0,073; *o*-$CH_3OCOC_6H_4OГ$ (*o*-**V**), 42, 0,24; *o*-$C_2H_5OCOC_6H_4OГ$, 152, 0,065; *o*-изо-$C_3H_7OCOC_6H_4OГ$, 350, 0,029; *м*-**I**, 21, 0,48; *n*-**I**, 69, 0,14; *n*-**II**, 57, 0,18; *n*-**III**, 48, 0,21; *n*-**IV**, 55, 0,18; *n*-**V**, 50, 0,20. В ступке тщательно растирают 2 *г* *o*-оксипропиофенона, 10 *г* Ag_2O, 18 *г* α-ацетобромглюкозы (**VI**), продолжая растирать, добавляют 20 *мл* хинолина, выдерживают 1 час в вакуум-эксикаторе, затвердевшую массу разбавляют 80 *мл* лед. CH_3COOH, взбалтывают, центрифугируют, выливают в 400 *мл* воды (0°). Выход тетраацетата *o*-**II** 40—50%, т. пл. 167—168°, $[\alpha]^{20}D$ —41° (хлф.). Тетраацетат *o*-**II** омыляют CH_3ONa в абс. CH_3OH, прибавляют немного эфира, много бензина, выделившуюся маслянистую жидкость помещают в вакуум-эксикатор, аморфный порошок растворяют в малом кол-ве воды, очищают углем, упаривают; кристаллич. массу отжимают на пористой тарелке; т. пл. *o*-**II** 119—121° (из этилацетата), $[\alpha]^{21}D$ —50,3° (вода). В этих условиях получены другие глюкозиды *o*-оксифенилалкилкетонов. К р-ру 5 *г* оксиацетофенона и 2,1 *г* KOH в 14 *мл* воды прибавляют р-р 15,1 *г* **VI** в 45 *мл* ацетона; через 12 час. удаляют ацетон, извлекают C_6H_6 (2 × 100 *мл*), экстракт промывают 10%-ным р-ром KOH (3 × 50 *мл*), водой, высушивают, удаляют р-ритель в вакууме, прибавляют CH_3OH; выход тетраацетата *м*-**I** 15—20%, т. пл. 126—127° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —33,4° (хлф.). После омыления получают *м*-**I**, т. пл. 177—178,5° (из воды), $[\alpha]^{23}D$ —85,3° (вода). В тех же условиях получают гликозиды *n*-оксифенилалкилкетонов. Перечисляются тетраацетат (ТА) глюкозида, выход в %, т. пл. в °C (из CH_3OH), $[\alpha]D$ в $CHCl_3$, т-ра в °C: ТА: *o*-**III**, 30—40, 161—163, —43,6, 23; ТА *o*-**IV**, 25—35, 152—156, —43,8, 23; ТА *n*-**II**, 40—50, 157—158, —27,8, 24; ТА *n*-**III**, 20—30, 155, —27,1, 24; ТА *n*-**IV**, 15—20, 167—169, —25,2, 23. Перечисляются гликозид, т. пл. в °C (из воды), $[\alpha]D$ в воде, т-ра в °C: *o*-**III**, аморфный; *o*-**IV**, аморфный; *n*-**II**, 173—175, —84,4, 15; *n*-**III**, 163—164, —84,7, 22; *n*-**IV**, аморфный. Для разделения синтетич. глюкозидов хроматографией на бумаги применяли смесь *н*-C_4H_9OH, ксилол, лед. CH_3COOH, вода [4 : 6 : 2 : 8 (А), 6 : 4 : 2 : 8 (Б)], проявитель — реактив Миллона, нагревание 90°. Орто-соединения давали желтые, пара-соединения — красные пятна. Желтые пятна мета-соединений при нагревании превращаются в красные. Перечисляются глюкозид, R_f для А, R_f для Б: *o*-**I**, 0,26, 0,54; *o*-**II**, 0,50, 0,74; *o*-**III**, 0,69, 0,83; *o*-**IV**, 0,82, 0,92; *м*-**I**, 0,19, 0,42; *n*-**I**, 0,17, 0,41; *n*-**II**, 0,38, 0,66; *n*-**III**, 0,59, 0,79; *n*-**IV**, 0,71, 0,83. Определение расщепления Г проводили поляриметрич. методом, а для орто-производных также колориметрич. путем с р-ром солей Fe^{3+}. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 32574. Е. Алексеева

57546. Исследование циказина, нового токсического гликозида из *Cycas revoluta* Thunb. Часть VI. Полярография циказина. Нисида, Кобаяси, Нагахама (Studies on cycasin, a new toxic glycoside of *Cycas revoluta* Thunb. Part VI. Polarography of cycasin. Nishida Kotaro, Kobayashi Akira, Nagahama Tomonori), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 20, № 3, 122—126 (англ.)

Изучено полярографич. поведение циказина (I) в буферных р-рах с pH 1—13. Обнаруженная восстановительная волна указывает на восстановление алифатич. азоксигруппы в **I**. В интервале pH 4—7 полярограммы 2-ступенчаты, что может быть объяснено двумя механизмами р-ций на электроде. Лимитирующий ток при pH 1 и 7 определяется диффузионным процессом. Высота волны линейно зависит от конц-ии **I**, что дает возможность количественно определять содержание I в семенах саговой пальмы. Определение при pH 1 дают лучшие результаты, чем при pH 7, так как в этом случае меньше мешают загрязнения. Часть V см. РЖХимБх, 1958, 18964. А. Лютенберг

57547. **Лактодифукотетраоза женского молока. К вопросу о структурной специфичности «фактора Льюиса» в группах крови. Кун, Гауэ** (Über die Lactodifuco-tetraose der Frauenmilch. Ein Beitrag zur Strukturspezifität der Blutgruppensubstanz Le[b]. Kuhn Richard, Gauhe Adeline), Liebigs Ann. Chem., 1958, 611, № 1—3, 249—253 (нем.)

Выяснено строение олигосахарида ($R_{лактоза}$ 0,43), выделенного из женского молока. Установлено, что он представляет собой дифукозид лактозы (лактоза I), лактодифукотетраозу (**II**). Один остаток фукозы (**III**) связан с OH при $C_{(2)}$ остатка галактозы (**IV**), второй остаток III связан с OH при $C_{(3)}$ остатка глюкозы (V). Сильное левое вращение **II**, $[\alpha]^{20}D$ —106° (вода), показывает, что оба остатка **III** связаны с **I** α-глюкозидной связью. Для доказательства строения **II** подвергнута кислотному гидролизу (5 *мг* **II**, 1 *мл* 1 н. H_2SO_4, 3 часа, 98°, закрытая ампула), в результате которого образовались **V**, **IV** и **III** в отношении 1 : 1 : 2. Мол. в. II (653) определен окислением NaOJ. Продукт окисления был подвергнут кислотному гидролизу, в гидролизате не была обнаружена **V**, восстановительные свойства гидролизата обусловлены наличием **IV** и III. Окислением II CrO_3 получены 2 моля CH_3COOH (из III). Место связи **III** с **I** установлено путем нагревания II с 0,05 н. Na_2CO_3, в результате чего с хорошим выходом образовалась 2-α-L-фрукопиранозил-D-галактоза, идентифицированная по т-ре плавления бензилфенилгидразона (165—166°). Частичный кислотный гидролиз **II** (0,105 *г* **II**, 20 *мл* 0,1 н. $(COOH)_2$, 10 мин., 100°, нейтр-ция ионитом) привел к 2′-α-L-фукопиранозиллактозе (**VI**) ($R_{лакт}$ 0,73), **I и** большому кол-ву III. Положение второго остатка **III** установлено путем окисления II $NaJO_4$ с последующим кислотным гидролизом, в результате которого в качестве единственного сахара выделена арабиноза, что может иметь место только в том случае, если **III** связана с остатком V при $C_{(3)}$. В продуктах частичного гидролиза II хроматографией на бумаге найден кроме **VI** (R_f 0,55), второй трисахарид (R_f 0,50), очевидно, 3-фукозидолактоза (**VII**). Высказано предположение, что соединения **VI** и **VII** идентичны с ранее выделенными в-вами невыясненного строения (РЖХимБх, 1956, 23576). Серологич. тест **II** при разведении 1 : 800 обнаруживает у него свойства «фактора Льюиса» (Le[b]). Однако следует иметь в виду, что высокомолекулярный Le[b] не содержит в своем составе **V** и в 10 раз активнее, чем **II**. Е. Алексеева

57548. **Щелочной распад окисленных периодатом полисахаридов. О'Мира, Ричардс** (Alkaline degradation of periodateoxidized polysaccharides. O'Meara D., Richard G. N.), Chemistry and Industry, 1958, № 2, 40 (англ.)

Изучен распад в-в, моделирующих целлюлозу (Ц), окисленную $NaJO_4$, напр. $OHCCH(OR')CH(CH_2OR)$-$OCH(OCH_3)CHO$ (I), известковой водой при 25° в отсутствие O_2. В I происходит расщепление кислородной связи с образованием производного глиоксаля, которое, отщепляя CH_3OH, превращается в гликолевую к-ту. Второй осколок молекулы **I** после расщепления также превращается и в случае R′=H образует производные α,γ-диоксимасляной к-ты. При R и R′ = = C_6H_5CH < выделено в-во $C_6H_5CHOCH_2CH{=}C(CHO)O$ (с кольцевой связью) с т. пл. 70—71°. Предполагается, что расщепление Ц, особенно на ранних стадиях, протекает аналогичным образом. Г. Белоновская

57549. **Циклизация 3,8-диметилнонадиен-2,7-овой кислоты. Десле, Фавр, Шинц** (Cyclisation du diméthyl-3,8-nonadiène-2,7-oïque. Daesslé Cl., Favre H., Schinz H.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 7, 2278—2287 (франц.; рез. англ.)

Описаны получение 3,8-диметилнонадиен-2,7-овой к-ты (**I**), исходя из 4-метил-1-бромпентена-3 (**II**), и циклизация **I** в 1,1,3-триметил-Δ^3-циклогептенкарбоновую-2 к-ту (**III**) и главным образом бицикл. лактон (**IV**). При обработке **IV** $LiAlH_4$ образуется диол (**V**), обладающий третичной OH-группой, что доказано образованием из **V** непредельного спирта (**VI**). Для сравнения, исходя из 1,1,2-триметил-Δ^3-2-оксиметилциклогексена (**VII**), получен 1,1,2-триметил-Δ^3-(2-β-оксиэтил)-циклогексен (**VIII**), оказавшийся отличным от **VI**; на этом основании авторы считают **IV** производным циклопентана. К р-ру $CH_3COCHNaCOOC_2H_5$ (из 10 *г* Na, 160 *мл* спирта и 60 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$) прибавляют по каплям 90 *г* **II**, кипятят 48 час. и получают этиловый эфир (2-метилпентен-2-ил-5)-ацетоуксусной к-ты (**IX**), выход 60%, т. кип. 126°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4521, d_4^{20} 0,9845. К р-ру 64 *г* **IX** в 245 *мл* спирта приливают р-р 115 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 850 *мл* воды, кипятят 24 часа, по охлаждении обрабатывают избытком разб. HCl, 1 : 1, экстрагируют эфиром и выделяют 7-метилоктен-6-он-2 (**X**), выход 83%, т. кип. 73—75°/11 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 95° (из сп.). В р-р 35 *г* **X** и 44 *г* $CH_2BrCOOC_2H_5$ в 45 *мл* C_6H_6 вносят 17 *г* Zn-стружки, активированной J_2, кипятят 1 час и после обработки получают этиловый эфир 3,8-диметил-3-оксинонен-7-овой к-ты (**XI**), выход 60%, т. кип. 136—138°/11 *мм*. Смесь 33 *г* **XI** и 46 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 6 час., по охлаждении обрабатывают водой, экстрагируют эфиром и получают ацетат **XI** (**XIa**), выход 33 *г*, т. кип. 145—147°/11 *мм*. 33 *г* **XIa** перегоняют при атмосферном давлении и получают этиловый эфир **I** (**XII**), выход 77%, т. кип. 123—125°/11 *мм*,

IV Y=CO
XIV Y=CH_2
VI

$n^{20}D$ 1,4714, d_4^{20} 0,9125. Смесь 24 *г* **XII** и 60 *мл* 10%-ного р-ра KOH в спирте кипятят 2 часа, отгоняют спирт, добавляют 30 *мл* воды, промывают эфиром, щел. р-р подкисляют разб. HCl, 1 : 1, экстрагируют эфиром и выделяют **I**, выход 19 *г*, т. кип. 116°/0,2 *мм*, УФ-спектр 220 *mμ* (lg ε 3,85; сп.). При обработке 0,6 *г* **XII** 200 *мг* $LiAlH_4$ в 5 *мл* эфира образуется 3,8-диметилнонадиен-2,7-ол-1, выход 0,5 *г*; аллофанат, т. пл. 168° (из CH_3OH). При обработке 4 *г* **I** смесью 6 *г* 100%-ной HCOOH и 0,65 *г* конц. H_2SO_4, 12 час. при ~20° после обычной обработки и перегонки продукта получают к-ту, выход 1,3 *г*, т. кип. 105—120°/0,3 *мм*, и лактон, выход 1,2 *г*, т. кип. 135°/11 *мм*. Аналогичные результаты получают при проведении описанной выше циклизации при 50—60° в течение 1 часа. Смесь 8 *г* **I**, 13 *г* HCOOH и 1,3 *г* H_2SO_4 нагревают 3 часа при 60—70°, через 12 час. при ~20° обрабатывают и получают лактон, 2,2 *г*, и смесь к-т: 0,9 *г*, т. кип. 105—110°/0,5 *мм* (кристаллизуется при стоянии), и 1,4 *г*, т. кип. 110—115°/0,5 *мм* (жидкая). 2,9 *г* частично кристаллизующейся к-ты из описанных выше опытов обрабатывают смесью эфир-петр. эфир и через несколько часов

при 0° собирают к-ту (XIII), выход 300 *мг*, т. пл. 80—105°. Смесь 350 *мг* XIII и 2 *мл* 10%-ной смеси (по объему) спирт-H_2SO_4 кипятят 3 часа, отгоняют спирт, обрабатывают содой, из кислой фракции получают III, выход 300 *мг*, т. пл. 105—107°. 2,3 *г* жидкой к-ты из описанных выше опытов обрабатывают 5 *мл* 10%-ного р-ра CH_3OH-H_2SO_4, отгоняют CH_3OH, обрабатывают 3 *мл* воды, экстрагируют эфиром и выделяют смесь метиловых эфиров I и продуктов ее циклизации, выход 1,8 *г*, т. кип. 80—82°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4735, d_4^{20} 0,9560, при встряхивании в атмосфере H_2 в присутствии PtO_2 поглощает 1,5 моля H_2. При повторной перегонке лактона из описанных выше опытов выделяют IV, т. кип. 135°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4791, d_4^{20} 1,0288. По данным ИК-спектра, IV является γ-лактоном. К 360 *мг* $LiAlH_4$ в 10 *мл* эфира прибавляют р-р 0,9 *г* IV в 3 *мл* эфира, кипятят 1 час, обрабатывают ледяной водой и 2 н. HCl, экстрагируют эфиром и получают **V**, выход 0,85 *г*, т. кип. 107°/0,3 *мм*, т. пл. 73—75° (из эф.-петр. эф.). 1,2 *г* IV обрабатывают $LiAlH_4$, как описано выше, образующийся при обработке водой осадок растворяют в 2 н. H_2SO_4 и после обычной обработки и разгонки продукта выделяют циклич. эфир (XIV), т. кип. 70—75°/11 *мм*, выход 0,6 *г*, и небольшое кол-во VI, т. кип. 105—107°/11 *мм;* аллофанат, т. пл. 153—154° (из водн. CH_3OH). К р-ру 10 *г* PBr_3 в 15 *мл* эфира при 0—5° прибавляют р-р 10 *г* **VII** в смеси 15 *мл* эфира и 1,5 *г* C_5H_5N, кипятят 1 час, осадок промывают 2 раза эфиром и выделяют из эфирного р-ра 1,1,2-триметил-2-бромметилциклогексен-3 (XV), выход 10 *г*, т. кип. 94—97°/11 *мм*. К смеси 1,2 *г* Mg и 15 *мл* эфира приливают р-р 8 *г* **XV** в 15 *мл* эфира, кипятят 1 час, охлаждают до 0°, насыщают 2,5 часа сухим CO_2 и через 1 час обрабатывают водой и затем 2 н. HCl, экстрагируют эфиром и после подкисления выделяют 1,1,2-триметил-2-карбоксиметилциклогексен-3 (XVI), выход 1,1 *г*, т. кип. 105—108°/0,15 *мм*; бензилтиоурониевая соль, т. пл. 147° (из CH_3OH). 1 *г* **XVI** метилируют при 0° при помощи CH_2N_2, получают метиловый эфир **XVI** (**XVII**), выход 0,9 *г*, т. кип. 72—75°/0,2 *мм*. Восстановление 0,5 *г* **XVII** при помощи 0,2 *г* $LiAlH_4$ в 5 *мл* эфира дает **VIII**, выход 0,4 *г*; аллофанат, т. пл. 196° (из CH_3OH). Приведены данные об ИК-спектрах **V**, **VI**, **XIV**, **XVII**.

М. Бурмистрова

57550. Изучение *R*-гомокамфенилона. VI. Продукты дегидратации метил-*R*-гомокамфенилона. Мацубара (Matsubara Yoshiharu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 903—906 (японск.)

При действии 20%-ной H_2SO_4 (кипячение 4 часа) или лед. CH_3COOH (125—130°, 3 часа) 2,4,4-триметилбицикло-[1,2,3]-октанол-2 (метил-*R*-гомокамфенилон) (приведен ИК-спектр) дегидратируется с образованием 2,4,4-триметилбицикло-[1,2,3]-октена-2 (I), т. кип. 71,5°/15 *мм*,

III R=COOH; IV R=CHO

58°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4782, d_4^{25} 0,8805. Строение I подтверждено ИК-спектром, окислением $KMnO_4$ с образованием 2,4,4-триметилбицикло-[1,2,3]-октандиола-2,3 (II), т. пл. 136,5—137,5° (из разб. сп.), и 1-ацетилциклопентан-(α-изомасляной)-3 к-ты (III), т. пл. 165,5—166° (из разб. сп.). Строение II подтверждено окислением посредством $(CH_3COO)_4Pb$ в C_6H_6 (кипячение) до 1-ацетил-4-α,α-диметил-α-формилметилциклопентана (IV), т. кип. 108°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4650, d_4^{25} 0,9323; семикарбазон, т. пл. 194,5—196° (разл.). Окисление **IV** аммиачным р-ром AgOH привело к **III**. Дальнейшее окисление III посредством щел. $KMnO_4$ дало камфеновую к-ту. Гидратация I по Бертраму — Вальбауму (лед. CH_3COOH, 50%-ная H_2SO_4, 60°, 4 часа) дала смесь ацетатов 2,4,4-триметилбицикло-[1,2,3]-октанола-3 и 1,4,4-триметилбицикло-[1,2,3]-октанола-2, т. кип. 117,5—119°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4639, d_4^{25} 0,9714, $[\alpha]^{32}D$ +63,25° (*c* 4,9; безводн. сп.), что подтверждено омылением до смеси спиртов, т. кип. 108°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4842, d_4^{25} 0,9536, $[\alpha]^{32}D$ +53,22° (*c* 6,4; безводн. сп.), из которой получено два *n*-нитробензоата с т. пл. 135—137° и 95—95,5°. При окислении смеси спиртов CrO_3 в лед. CH_3COOH (60°, 4 часа) получена смесь кетонов, т. кип. 96—98°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4730, d_4^{25} 0,9568, из которой приготовлено два семикарбазона с т. пл. 201,5—203° и 213,5—215° и два оксима с т. пл. 112,5—114° и 165—166,5°. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 14617.

Л. Яновская

57551. Изучение состава сесквитерпеновой части эфирных масел Бельгийского Конго. Изучение строения трицикловетивена, выделенного из ветиверового масла Бельгийского Конго. Шюрдоглу, Копе, Тюллен (Contribution à l'étude des composés sesquiterpéniques des huiles essentielles du Congo belge. Étude structurale du tricyclovétivène de l'essence du vétiver du Congo belge. Chiurdoglu G., Copet A., Tullen P.), Bull. agric. Congo Belge, 1957, 48, № 6, 1503—1513 (франц., рез. флам.)

Изучено строение трицикловетивена (I) (выход 5—6%, т. кип. 81—82°/0,6 *мм*, 121—122°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5040, d_4^{20} 0,9340, $[\alpha]^{20}D$ +13,11°; переведен в трицикловетиван (II), т. кип. 64°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4915, d_4^{20} 0,9220, $[\alpha]^{20}D$ +7,78°), выделенного из ветиверового масла ($n^{20}D$ 1,525, d_4^{20} 1,001, $[\alpha]^{20}D$ +24,30°), которое получено из корней *Vetiveria zizanioides* Stapf (*Andropogon muricatus* Retz). При дегидрировании I над Se получены ветивазулен и эйдален, при озонолизе и окислении C_6H_5COOH образуется трицикловетиванон (III) (т. кип. 132—133°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5088, d_4^{20} 1,0175); при изомеризации получен 2-метил-9-изопропил-3,6-эндометилен-[0,3,5]-бициклодецен-2; при окислении $KMnO_4$ получены III и 1-(3′-ацетилциклопентил)-4-изопропил-циклопентанон-2 (**IV**). **III** при последовательном бромировании, обработке CH_3COOK, KOH, HCOOH и $KMnO_4$ дает соответственно 1-бромтрицикловетиванон, 1-ацетокситрицикловетиванон, 1-окситрицикловетиванон, трицикловетивен-(7)-он и циклопентандикарбоновую-1,2 к-ту, т. пл. 120°. Эти данные подтверждают предположение, сделанное на основании ИК-спектров, что I является 2-метилен-9-изопропил-3,6-эндометилен-[0,3,5]-бициклодеканом, а **II** — 2-метил-9-изопропил-3,6-эндометилен-[0,3,5]-бициклодеканом. Приведены ИК-спектры I—IV и обзор литературных данных по ветиверовому маслу, о свойствах углеводородных фракций его и строении α- и β-ветивонов. Библ. 13 назв.

I R=CH₂; III R=O

С. Кустова

57552. О терпенах. LXXXI. О строении ксантинина. Долейш, Героут, Шорм (O terpenech. LXXXI. O konstituci xanthininu. Dolejš Ladislav, Herout Vlastimil, Šorm František), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1521—1529 (чешск.) Collect. czechosl. chem. communs, 1958, **23**, № 3, 504—513 (англ.; рез. русск.)

Размолотые листья дурнишника пенсильванского (*Xanthium pennsylvanicum; Compositae*) экстрагируют низкокипящим бензином, упаривают в вакууме, концентрат извлекают 90%-ным CH_3OH, отгоняют в вакууме, к водн. фазе прибавляют небольшое кол-во эфира и выделяют 0,64% ксантинина (I), $C_{17}H_{22}O_5$,

т. пл. 123—124°, $[\alpha]^{20}D$ —57,7° (*c* 3,2). При кипячении 3,06 *г* I с 0,85 *г* $NaHCO_3$ и 7 *г* CH_3COONa в течение 1 часа в 300 *мл* спирта в атмосфере CO_2 **I** отщепляет 1 моль CH_3COOH с образованием 1,82 *г* ксантатина (II), т. пл. 114°, $[\alpha]^{20}D$ —15,26° (*c* 3,3). При гидрировании II над 5%-ным $PdSrCO_3$ в CH_3OH образуется насыщ. кетолактон (III), т. кип. 170° (т-ра бани) при 0,05 *мм*. При исчерпывающем гидрировании **II** над Pt в CH_3COOH при расходе 4,23 H_2 образуется смесь, из которой после окисления (CrO_3 в CH_3COOH) и хроматографирования на Al_2O_3 выделены лактон $C_{15}H_{26}O_2$,

I R=CH(OCOCH$_3$)CH$_2$COCH$_3$; II R=CH=CHCOCH$_3$

$[\alpha]^{20}D$ +34,2° (*c* 2,4) и кетолактон, $C_{15}H_{24}O_3$, $[\alpha]^{20}D$ +2,3° (*c* 2,1). При гидрировании **I** над Pt в CH_3OH при расходе 1 H_2 получают дигидроксантинин (**IV**), т. пл. 117° (ацетон-изопропиловый эф.), $[\alpha]^{20}D$ —33,9° (*c* 3,2). Из 0,5 *г* **IV** при 15 мин. нагревании в 20 *мл* 50%-ного спирта с 0,13 *г* $NaHCO_3$ и 0,13 *г* CH_3COONa образуется дигидроксантатин (V), т. пл. 136° (CH_3OH-изопропиловый эф.), $[\alpha]^{20}D$ —7,7° (*c* 3,4); динитрофенилгидразон, т. пл. 227° (из хлф.-сп.). При озонировании **I** и **II** в CH_3COOH выделен формальдегид, при озонировании II и V метилглиоксаль (**VI**). Наличие метиленовой группы в I подтверждается также присоединением CH_2N_2 с образованием пиразолинового производного $C_{18}H_{24}O_5N_2$, т. пл. 135° (разл.; из CH_3OH-изопропилового эф.). Жидкий оксим, полученный из **III**, при перегруппировке Бекмана, дает CH_3COOH. При гидрировании V в спирте над 5%-ным Pd/C, дезактивированным хинолином, с расходом 1 H_2 получают тетрагидроксантатин (**VII**), дающий при озонировании **VI**. Окисление V при помощи $KMnO_4$ в 50%-ной CH_3COOH приводит к к-те (**VIII**), *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 116°, диметиловый эфир, т. кип. 160° (т-ра бани)/0,1 *мм*. При окислении **IV** в диоксане эфирн. р-ром OsO_4 (7 дней, 20°) получают частично кристаллич. фракцию, часть которой далее расщепляют в C_6H_6 в течение 1 часа избыточным $(CH_3COO)_4Pb$. После разбавления смеси водой и отгонки получают CH_2O. Главную фракцию продукта окисления (0,85 *г*) окисляют 0,85 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в течение 2 дней. Получают соединение $C_{16}H_{22}O_6$, т. пл. 195—196° (из ацетона-изопропилового эф.). Приведены кривые УФ-спектров в-в I, II, IV, V и VII и данные их ИК-спектров. На основании р-ций и спектральных данных **I** и **II** приписывают приведенное строение. Сообщение LXXX см. РЖХим, 1958, 32586. А. Emr

57553. **Выделение и идентификация α- и β-амиринов из коры** ***Ilex latifolia*** **Thunberg. Ягисита** (Isolation and identification of α- and β-amyrin from the bark of *Ilex latifolia* Thunberg. Yagishita Kazuyoshi), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 3, 157—159 (англ.)

Описано выделение α-(I) и β-амирина (II) из неомыляемой фракции эфирного экстракта коры *Ilex latifolia* Thunberg (*Aquifoliaceae*) и стеариновой к-ты (III) из кислой фракции (**IV**) гидролизата. 1,53 *кг* коры измельчают, сушат на воздухе, затем 8 час. при 80° и получают 1,16 *кг* сухой коры, экстрагирование которой эфиром 56 час. дает 222 *г* экстракта. Бензольный р-р экстракта кипятят 50 час. с 10%-ным р-ром KOH в спирте-C_6H_6 (1 : 1), фильтруют горячую смесь, удаляют р-рители в вакууме, остаток разбавляют 2,5 *л* воды и экстрагируют 40 час. эфиром. Из водн. слоя при подкислении выделяют смесь к-т (89,5 *г*), из которой кристаллизацией получают **III**, выход 13,5 *г*, т. пл. 70—71° (из сп.); амид, т. пл. 108° (из сп.). Из эфирного экстракта (132 *г*) кипячением со спиртом и кристаллизацией выделяют 97 *г* кристаллов (V) с т. пл. 178—187° и 34,5 *г* масла (**VI**). Смесь 97 *г* **V**, 250 *мл* C_6H_6 и 110 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, удаляют летучие в-ва в вакууме и кристаллизацией из спирта выделяют ацетат **I** (**Ia**), выход 33,5 *г*, т. пл. 223,5—224,5° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ +76,2° (*c* 0,752), и ацетат II (**IIa**), выход 3,2 *г*, т. пл. 239—240° (из сп. или этилацетата). Гидролиз 2 *г* **V** (3%-ным р-ром KOH в сп.) дает I, выход 1,8 *г*, т. пл. 187° (из сп.), $[\alpha]D$ +83,1° (*c* 0,752). Бензоат (**Iб**), т. пл. 194—195°. Ацетилирование 34,5 *г* **VI** дает **IIa**, выход 12 *г*, т. пл. 239—240°, $[\alpha]^{19}D$ +83,5° (*c* 0,684). При кипячении 0,5 *г* **IIa** с 3%-ным р-ром KOH в спирте 1,5 часа образуется II, выход 0,4 *г*, т. пл. 196° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ +84,9° (*c* 0,57); бензоат (**IIб**), выход 0,2 *г*, т. пл. 232°, $[\alpha]^{19}D$ +87,4° (*c* 0,852). Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1958, 46904, 50481. М. Бурмистрова

57554. **Выделение лупеола из** ***Asteracantha longifolia*** **Nees. Чаттерджи, Сримани** (Isolation of lupeol from *Asteracantha longifolia* Nees. Chatterjee Asima, Srimany Sudhir Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 12, 882—884 (англ.)

900 *г* воздушносухих измельченных корней *Asteracantha longifolia* Nees экстрагируют в аппарате Сокслета 24 часа, экстракт упаривают и полученную при длительном вымораживании полутвердую массу хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают лупеол (I), выход 0,25%, т. пл. 212—213° (из сп.), $[\alpha]^{28}D$ +27,9° (хлф.); ацетат **I** (из 0,5 *г* **I**, 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3—4 капель пиридина, 135—140°, 3 часа), т. пл. 213°, $[\alpha]^{28}D$ +46,9° (хлф.); бензоат **I** (из 0,4 *г* **I**, 5 *мл* C_6H_5COCl, 0,5 *мл* пиридина, 140°, 2 часа), т. пл. 256°, $[\alpha]^{28}D$ +61,2° (хлф.). К р-ру 1,15 *г* **I** в 11,5 *мл* пиридина приливают р-р 1,15 *г* CrO_3 в 11,5 *мл* пиридина, выдерживают 12 час. при ~ 20°, выливают в воду, экстрагируют C_6H_6 и получают лупенон (**II**), т. пл. 170° (после хроматографирования, из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +63,5° (хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 204—205° (из сп.-этилацетата, 2 : 1). Смесь 0,4 *г* **II**, 1 *мл* гидразина, 15 *мл* диэтиленгликоля и 1 *г* Na нагревают 12 час. при 180—200° в атмосфере N_2, выливают в воду и выделяют α-лупен, т. пл. 161—163° (из сп.), $[\alpha]^{29}D$ +30,4° (хлф.). Приведены данные ИК-спектра I. М. Бурмистрова

57555. **Структура оксихопанона. Шафнер, Кальоти, Аригони, Егер, Фазакерли, Холсалл, Джонс** (The structure of hydroxyhopanone. Schaffner K., Caglioti L., Arigoni D., Jeger O., Fazakerley H., Halsall T. G., Jones E. R. H.), Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 353—354 (англ.)

Показано, что предложенная ранее структура для оксиопанона (I) является правильной. При обработке I 6%-ной H_2SO_4 в CH_3COOH (24 часа) образуется опенен I (II), т. пл. 197—197,5°, $[\alpha]D$ +93°, дающий при

V R = R′ = OCOCH$_3$, R″ = O; **IV** R = R′ = OH, R″ = H$_2$;
VII R = O, R′ = OH, R″ = H$_2$.

восстановлении по Кижнеру опен-I (III), т. пл. 179—180°, $[\alpha]D$ +49,5°. Строение I подтверждено также синтезом **II** и **III** из γ-оноцерина (**IV**). Восстановлением по Кижнеру полученного из **IV** кетодиацетата (**V**) образуется диол (**VI**), т. пл. 324—326°, $[\alpha]D$ +23°, частичное окисление которого MnO_2 в $CHCl_3$ дает оксикетон

(VII), т. пл. 293—294°, [α]*D* +59°. При дегидратации VII с помощью фуллеровой земли в ксилоле образуется II. С. Ананченко

57556. О α- и β-глицирретиновых кислотах. Лаурия (Sulla conoscenza degli acidi α e β glicirretinico. Lauria Franco), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1407—1412 (итал.)

Восстановлением α-(I)- и β-(II)-кетоглицирретиновых к-т посредством $NaBH_4$ получены соответственно α-(III)- и β-(IV)-глицирретиновые к-ты. Метиловый эфир 3-кето-11-дезокси-β-глицирретиновой к-ты (V) восстановлен $NaBH_4$ в метиловый эфир 11-дезокси-β-глицирретиновой к-ты (VI) (Ruzicka, Helv. chim. acta, 1937, 20, 1271), что подтверждает β-ориентацию OH-группы при $C_{(3)}$. При окислении посредством CrO_3 IV дает II, выход 75%. Изомеризация II приводит к I, выход 50%, т. пл. 327°. К 3 *г* II в 200 *мл* спирта при 20° прибавляют 0,24 *г* $NaBH_4$ в 5 *мл* воды, перемешивают 2 часа при ~ 20°, добавляют 1 *мл* конц. NH_3, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 2%-ной HCl, выделяют IV, т. пл. 285° (из CH_3COOH). Аналогично из 1,5 *г* I (восстановление в смеси диоксана и спирта; 1 : 1) получают 0,75 *г* III, т. пл. 329—333° (из CH_3COOH) $[\alpha]^{25}D$ +93 ± 2° (*c* 0,22; хлф.-CH_3OH; 1 : 1). Смесь 0,5 *г* III, 1,5 *мл* пиридина и 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час на водяной бане, выделяют ацетильное производное, т. пл. 319—321° (из CH_3COOH). I и III с CH_2N_2 дают метиловые эфиры, т. пл. 265° (из CH_3OH) и 255° соответственно. Смесь 1 *г* II, 30 *мг* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ и 20 *мл* этиленкеталя $CH_3COC_2H_5$ кипятят 4 часа, разбавляют эфиром, получают 0,92 *г* 3-этиленкеталя II, т. пл. 285—286° (из водн. CH_3OH). 0,2 *г* последнего гидрируют в 70 *мл* лед. CH_3COOH над 0,16 *г* PtO_2 (12 час., ~ 20°), выделяют 0,17 *г* 3-этилендиокси-18β-олеанен-12-овой-20 к-ты, т. пл. 315—318° (из CH_3COOH), которую не удается омылить. К 0,63 *г* CrO_3 в 63 *мл* пиридина прибавляют 1 *г* VI, через ~ 12 час. выделяют V, т. пл. 187° (из CH_3OH). 0,7 *г* V при восстановлении $NaBH_4$ дают VI. С. Завьялов

57557. Исследование латекса канарских видов *Euphorbia*. XV. Идентификация афилдиенола. Гонсалес, Баррера (Aportacion al estudio del latex de las Euphorbias canarias. XV. Identificación del aphyldienol. González A. G., Barrera R.), An Real soc. esp. fís. y quím, 1957, B53, № 11, 709—722 (исп.; рез. англ.)

Показано, что афилдиенол (см. сообщение XIV, РЖХим, 1958, 1425) является смесью ланостадиенола и ланостенола (I). Смесь афилдиенола и гандианола, выделенную из *Euphorbia aphyla* Brouss (см. ссылку выше), обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa, получают смесь ацетатов (A) с т. пл. 90—107°. 25 *г* последней окисляют посредством CrO_3 в CH_3COOH (80°, 15 мин.), хроматографируют раздельно кислую и нейтр. фракции на Al_2O_3; из первой фракции C_6H_6 вымывают ацетоксигандианоловую к-ту, т. пл. 214—216° (из CH_3OH), из второй петр. эфиром ацетат Δ^8-ланостенол-3-диона-7, 11 (II), т. пл. 168—169° (из CH_3OH), [α]*D* +95,2° (*c* 1,39; хлф.), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 216—218° (из абс. сп.). A гидрируют над PtO_2 в CH_3COOH-этилацетате, 1 : 1; 50 *г* полученной смеси дигидропроизводных окисляют посредством CrO_3 в CH_3COOH (80°, 15 мин.), хроматографируют на Al_2O_3, петр. эфиром и C_6H_6 вымывают соответственно ацетат дигидроандианола, т. пл. 125—127° (из CH_3OH), и II. К 1 *г* II в кипящей CH_3COOH в течение 10 мин. прибавляют 6 *г* Zn, кипятят 1 час, получают ацетат ланостанол-3-диона-7,11 (III), т. пл. 222—224° (из CH_3OH-ацетона, 3 : 1), [α]*D* +58° (*c* 1,92, хлф.). При гидрировании II над PtO_2 в CH_3COOH (70°, 30 мин.) получается III, вероятно, загрязненный 3-ацетатом ланостандиол-3,7-она-11. При озонировании 3 *г* A наряду с HCHO и ацетоном, образуются, после обработки твердого остатка смесью водн. NaOH и H_2O_2 (кипячение 12 час.), 0,8 *г* I (очищен хроматографией), т. пл. 145—146° (из CH_3OH), следы кетона $C_{23}H_{40}O$ (IV), выделенного в виде ДНФГ, т. пл. 235—236°, а также 3-окситриснор-Δ^8-ланостеновая к-та (V), выделенная в виде метилового эфира, т. пл. 138° (из CH_3OH, после хроматографии). V, вероятно, содержит примеси оксигандианоловой к-ты. IV, по-видимому, образуется в результате озонирования ацетата $\Delta^{8,24}$-ланостадиенола-3. При ацетилировании посредством $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa I дает ацетат, т. пл. 118,5—119° (из CH_3OH), [α]*D* +58,9° (*c* 1,57; хлф.), а при окислении CrO_3 в CH_3COOH образует II. Приведены кривые УФ-спектра II, а также ИК-спектров I, II, III, афилдиенола и его ацетата. С. Завьялов

57558. *Бис*-гидроперекиси стероидов. III. Изучение некоторых перегруппировок. Веллюз, Амьяр, Мартель, Варнан (*Bis*-hydroperoxydes stéroides. III.— Étude de quelques transpositions. Velluz Léon, Amiard Gaston, Martel Jacques, Warnant Julien), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1484—1489 (франц.)

Показано, что при ацилировании и термолизе описанных авторами ранее (см. сообщение II, РЖХим, 1958, 8112) *бис*-гидроперекисей 3,17- и 20-кетостероидов происходят внутримолекулярные перегруппировки. При ацилировании 3-*бис*-гидроперекиси стероида с насыщ. кольцом *A* образуется нормальный диэфир, а ацилирование 3-*бис*-гидроперекиси $\Delta^{4(5)}$-стероида дает енолактон: из 3,3-*бис*-гидроперекиси прогестерона (I) авторы получили лактон Δ^4-3,4-секопрегненол-4-он-20-карбоновой-3 к-ты (II). Строение II доказано его омылением в 3,4-секопрегнаналь-4-он-20-карбоновую к-ту (III), окисленную далее в известную 3,4-секопрегнанон-20-дикарбоновую-3,4 к-ту (IV) и окислением II в 3,5-секо-*нор*-A-прегнадион-5,20-карбоновую-3 к-ту (V), полученную и при окислении прогестерона (VI). При аналогичном ацилировании 3-*бис*-гидроперекиси ацетата дезоксикортикостерона (VII) также образуется енолактон, которому авторы по аналогии приписывают структуру лактона Δ^4-21-ацетокси-3,4-секопрегненол-4-он-20-карбоновой-3 к-ты (VIII). 20-*бис*-гидроперекиси с насыщ. кольцом *A*, как и аналогичные 3-*бис*-гидроперекиси, при ацилировании на холоду образуют нормальные диэфиры. Однако при кипячении в толуоле 20, 20-*бис*-гидроперекиси 3α-ацетоксипрегнанона-11 (IX), кроме ацетата прегнанол-3α-диона-11,20 (X) получен ацетат тестанол-3α-она-11 (XI). Для доказательства структуры XI тестанол-3α-дион-11,17 (XII) восстанавливают по Кижнеру и полученный тестанол-3α-он-11 (XIII) ацетилируют в XI. При нагревании IX в $HCON(CH_3)_2$ в присутствии $COCl_2$ образуется смесь X и диацетата тестандиол-3α, 17β-она-11 (XIV). Нагревание IX в CH_3OH при УФ-облучении дает X, XI и 3-ацетат тестандиол-3α,17α-она-11 (XV); при нагревании IX в CH_3OH без облучения получены X, XI, XV и 17β-эпимер XV (XVI). Строение XV доказано его окислением в известный ацетат тестанол-3α-диона-11,17 (XVII). 17,17-*бис*-гидроперекиси уже при ацилировании на холоду превращаются в δ-лактоны с сохранением β-конфигурации в положении $C_{(13)}$ аналогично с действием надкислот на 17-кетостероиды. Так из 17,17-*бис*-гидроперекиси 3α-ацетокситестанола-14 (XVIII) образуется лактон 3α-ацеток-

-ол-13,17-секоандростанол-13-он-11-овой-17 к-ты (XIX), омыленный в соответствующую непредельную к-ту (XX), полученную ранее (РЖХим, 1956, 16198). Из 17,17-*бис*-гидроперекиси ацетата эстрона (XXI) получен лактон $\Delta^{1,3,5(10)}$-секо-13,17-эстратриендиол-3,13-овой-17 к-ты (экстрололактон) (XXII), а из 17,17-*бис*-гидроперекисей ацетатов эквиленина (XXIII) и эквилина (XXIV) получен *бис*-дегидроэстрололактон (XXV). При термолизе **XVIII** образуется 13-эпимер XIX (люмилактон) (XXVI), омыляющийся также в к-ту XX. При термолизе **XXI** образуется смесь **XXII** и его 13-эпимера (XXVII). При термич. разложении XXIII и XXIV получен только **XXV**. Из двух возможных структур: секо-13,17 и секо-16,17, авторы выбирают первую на основании ряда аналогий. Р-р 10 *г* I и 10 *г* $(CH_2CO)_2O$ в 100 *мл* пиридина выдерживают 40 час. при 0°, выливают в 500 *мл* воды и получают II, выход 85%, т. пл. 126° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]D$ $+59 \pm 2°$ (*c* 1; ацетон). При обработке I $(CH_2CO)_2O$ в описанных выше условиях образуется II, выход 35%. Обработка 5 *г* **VII** $(CH_2CO)_2O$ дает **VIII**, выход 70%, т. пл. 162° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]D$ +72,5° (*c* 1; ацетон). К суспензии 0,5 *г* **II** в 2,5 *мл* CH_3OH в атмосфере N_2 добавляют 1,5 *мл* 1 н. NaOH и через 1 час приливают еще 0,2 *мл* р-ра NaOH. Через 15 мин. приливают 10 *мл* воды, нейтрализуют р-р 0,2 *мл* CH_3COOH и получают **III**, выход 97%, т. пл. 180—184° (из ацетона), $[\alpha]D$ $+67 \pm 3°$ (*c* 0,5; ацетон). К р-ру 0,5 *г* **III** в 10 *мл* разб. NaOH приливают по каплям насыщ. р-р $KMnO_4$ до прекращения изменения окраски р-ра. После обычной обработки выделяют **IV**, выход 0,3 *г*, т. пл. 197—198° (из эф.), $[\alpha]D$ $+50 \pm 3°$ (*c* 1; ацетон); оксим, т. пл. 248°. Смесь 0,5 *г* **II** с 1 *г* $KMnO_4$ и 20 *мл* ацетона кипятят 2 часа, обычным путем выделяют V, т. пл. 172° (из 50%-ного ацетона и водн. сп.), $[\alpha]D$ $+110 \pm 3°$ (*c* 1; ацетон). Р-р 4,5 *г* **IX** в 150 *мл* толуола кипятят 5 час., остаток после удаления р-рителя в вакууме обрабатывают реактивом Т Жирара и получают X, выход 3 *г*, т. пл. 135°, и XI, выход 125 *мг*, т. пл. 131° (после хроматографирования на Al_2O_3), $[\alpha]D$ $+75 \pm 2,5°$ (*c* 1; ацетон). Р-р 50 *г* **IX** в 1,5 *л* CH_3OH, кипятят 9 час. при облучении УФ-светом, концентрируют в вакууме до 200 *мл* и при охлаждении до —10° выделяют X, выход 15 *г*. Маточный р-р упаривают, обрабатывают реактивом Т Жирара и получают еще 10 *г* X; хроматографирование некетонной фракции дает 5 *г* XI и **XV**, выход 5%, т. пл. 172° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ $+80 \pm 3°$ (*c* 0,5; ацетон), окисленный CrO_3 в XVII, т. пл. 163—164°. 5 *г* **IX** кипятят 9 час. в CH_3OH без облучения, обрабатывают аналогично предыдущему опыту и выделяют X, выход 80%, **XI**, выход 0,1 *г*, XV, выход 0,05 *г* и **XVI**, выход 0,016 *г*, т. пл. 175°, при омылении которого образуется тестан-диол-3α,17β-он-11, т. пл. 257°. Смесь 1 *г* **IX**, 3 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и $COCl_2$ нагревают 3 часа при 80°, по охлаждении выливают в 30 *мл* воды, экстрагируют эфиром и после хроматографирования продукта р-ции получают XI, выход 0,2 *г*, и **XIV**, выход 0,1 *г*, т. пл. ...° (из бзл.-эф.). К р-ру 0,8 *г* **XVIII** в 3 *мл* пиридина прибавляют при 0° 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через несколько часов обрабатывают, хроматографируют на Al_2O_3 и получают XIX, выход 0,3 *г*, т. пл. 180°; щел. гидролиз XIX дает XX, т. пл. 180°. К р-ру 0,5 *г* **XXI** в 3 *мл* пиридина прибавляют при охлаждении 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 12 час. при ~20° разбавляют водой, экстрагируют эфиром и кипятят 1 час с водно-метанольным р-ром NaOH, по охлаждении насыщают CO_2, фильтруют, р-р подкисляют HCl, нагревают 30 мин. при 70° и получают **XXII**, выход 15%, т. пл. 340° (разл.; из циклогексанона), $[\alpha]D$ $+33 \pm 2°$ (*c* 1; пиридин). 0,5 *г* ацетата эквиленина обрабатывают 100 *мл* 8%-ного р-ра H_2O_2 в *трет*-C_4H_9OH в присутствии капли HCl, получают **XXIII**, выход 60%, т. пл. 180° (взрывает), $[\alpha]D$ $-76 + 2°$ (*c* 1; пиридин). Аналогично из ацетата эквилина в *трет*-C_4H_9OH получают **XXIV**, выход 70%, т. пл. 165° (взрывает), $[\alpha]D$ $+82 \pm 2°$ (*c* 1; пиридин). К р-ру 0,25 *г* **XXIII** в 2,5 *мл* пиридина при 0° добавляют 0,25 *г* $(CH_2CO)_2O$, через 24 часа при 0° обрабатывают, как описано выше для XXII, и получают **XXV**, выход 15%, т. пл. 325—326° (разл.; из $CH_3OCH_2CH_2OH$ и водн. пиридина). К р-ру 0,5 *г* **XXIII** в 10 *мл* пиридина приливают 10 *мл* воды, перемешивают 32 часа, добавляя через каждый час 10 *мл* воды и отфильтровывают **XXV**, выход 13%, $[\alpha]D$ $-82 \pm 2°$ (*c* 0,5; пиридин). Р-р 0,5 *г* **XXIII** в 10 *мл* ксилола кипятят 30 мин., отгоняют р-ритель, омыляют водн. р-ром NaOH в атмосфере N_2 и после обычной обработки выделяют **XXV**, выход 13%. Взаимодействие 0,5 *г* **XXIV** в 5 *мл* пиридина с 0,2 *г* $(CH_2CO)_2O$ дает **XXV**, выход 10%. Смесь 0,2 *г* **XVIII** и 10 *мл* дибутилового эфира нагревают 30 мин. при 120—125° и получают **XXVI**, выход 15%, т. пл. 265—266° (из бзл.-циклогексана), $[\alpha]D$ +6° (*c* 1; хлф.), при омылении кипячением с 1 н. NaOH и последующем подкислении выделяют XX. Р-р 2 *г* **XXI** в 40 *мл* толуола кипятят 20 мин., выделенный после обычной обработки продукт (1 *г*) сублимируют при 210°/2—3 *мм* и получают **XXVII**, выход 10%, т. пл. 308°, $[\alpha]D$ $+10 \pm 2°$ (*c* 1; пиридин); остаток от сублимирования перекристаллизовывают из циклогексанона и выделяют **XXII**, выход 20%. М. Бурмистрова

57559. Метилстероиды. IV. Восстановление по Вольф-Кижнеру дикетонов, полученных из ланостерина. Барнс (Methylsteroids. IV. Wolff-Kishner reductions of diketones derived from lanosterol. Barnes C. S.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 3, 370—371 (англ.)

Описано восстановление по Кижнеру ацетата ланостанол-3β-диона-7,11 (I), а также новый путь синтеза ацетата 24,24-дифенил-$\Delta^{20(22),23}$-25,26,27-триснорланостадиенола-3β (II). Смесь диэтиленгликолята Na (из 8 *г* Na и 200 *мл* диэтиленгликоля), 8 *г* I и 20 *мл* 90%-ного NH_2NH_2 нагревают 18 час. при 180°. После обработки и ацетилирования получают 4 *г* ацетата ланостанол-3β-она-11, после хроматографирования остатка выделяют еще 1 *г* 11-ацетилгидразона ацетата ланостанол-3β-она-11, т. пл. 230—231°, $[\alpha]D$ +71° (*c* 1,3), при гидролизе которого метанольным р-ром KOH получают 11-ацетилгидразон ланостанол-3β-она-11, т. пл. 218—220°. Окисление 3 *г* 24,24-дифенил-Δ^{22}-25,26,27-триснорланостенол-3β-диона-7,11 N-бромсукцинимидом (1,2 *г*) в 150 *мл* CCl_4 с последующим ацетилированием приводит к ацетату 24,24-дифенил-$\Delta^{20(22),23}$-25,26,27-триснорланостадиенол-3β-диона-7,11 (3β-ол — III), т. пл. 237—240°, $[\alpha]D$ +26° (*c* 1,76), при гидролизе которого метанольным р-ром KOH образуется III, т. пл. 236—239°, $[\alpha]D$ +2° (*c* 1,4); бензоат III (C_6H_5COCl, пиридин, 100°, 1 час), т. пл. 262—264°. Восстановлением по Кижнеру ацетата III (аналогично I) получен II, т. пл. 234—236°. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 54023. С. А.

57560. *Цис*-гидроксилирование синтетических промежуточных продуктов для синтеза стероидов с помощью йода, ацетата серебра и водной уксусной кислоты. Вудуорд, Братчер (*cis*-Hydroxylation of a synthetic steroid intermediate with iodine, silver acetate and wet acetic acid. Woodward R. B., Brutcher F. V., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 209—211 (англ.)

С целью замены OsO_4 разработан новый метод получения *цис*-1,2-гликолей. 10 *г* *dl-антитранс*-4,4a,4b,5,8,8a-гексагидро-1,8a-диметилфенантрона-2 (I) обрабатывают J_2 и CH_3COOAg в безводн. CH_3COOH (30 мин., 20°), затем водн. CH_3COOH (90—95°, 3 часа) и после нейтр-ции продукт омыляют метанольным KOH (12 час., 20°, N_2). Получают 8,19 *г* 6β,7β-гликоля (II),

т. пл. 184,6—185,2° (из этилацетата), а из маточных р-ров выделяют 0,283 *г* 6α,7α-гликоля (III), т. пл. 156—157°. Обработка 7,59 *г* II безводн. $CuSO_4$ в безводн. ацетоне (48 час.) и безводн. K_2CO_3 (0,5 часа) приводит к 8,2 *г* ацетонида II (IIa), т. пл. 155—155,8° (из бал.-петр. эф.). Для II и IIa приведены УФ-спектры. Предложен механизм реакции. А. Камерницкий

57561. Синтез 2-метоксиэстрогенов. Фишмен (Synthesis of 2-methoxyestrogens. Fishman Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1213—1216 (англ.)

Описаны синтез 2-метоксиэстрона (I), являющегося продуктом обмена эстрадиола-17 β (II), и синтез 2-метоксиэстрадиола-17 β (III). При взаимодействии II с 2-Cl-5-NO_2-$C_6H_3COC_6H_5$ (IV) получен 3-(2′-бензоил-4′-нитро)-фенокси-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриенол-17 β (V). 17-ацетат V (VI) циклизацией в соль ксантилия и последующим окислением H_2O_2 (см. РЖХим, 1954, 325, 6406) превращен в 17-ацетат 3-(2′-бензоил-4′-нитро)-фенокси-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриендиол-2,17 β (VII). При метилировании VII CH_2N_2 и кипячении полученного 2-метилового эфира VII (VIII) с пиперидином получен 17-ацетат 2-метокси-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриендиола-3,17 β (IX), дающий при омылении III. 2-метокси-3-(2′-бензоил-4′-нитро)-фенокси-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриенол-17 β (X), образующийся при гидролизе VIII, при окислении CrO_3 и последующем расщеплении кипячением с пиперидином дал I. Синтезировать I аналогичным путем, исходя из эстрона (XI), не удалось. Р-р 18,4 ммоля II и 10,5 ммоля KOH в 100 *мл* спирта кипятят 48 час. с 9,2 ммоля IV, частично упаривают и выливают в 1 н. р-р NaOH; продукт р-ции хроматографируют на 150 *г* Al_2O_3 и смесью петр. эфира и C_6H_6 (1 : 1) вымывают 2-этокси-5-нитробензофенон; при дальнейшем вымывании C_6H_6 получают V, выход 90%, т. пл. 97—105° (из бал.-петр. эф.), $[\alpha]D^{26} + 40°$. V ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N; к р-ру 7,5 *г* полученного в виде масла VI в 4 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при охлаждении и встряхивании 10 *мл* конц. H_2SO_4; полученный красный р-р размешивают 30 мин. при 20°, разбавляют 40 *мл* лед. CH_3COOH и соль ксантилия окисляют прибавлением при встряхивании р-ра 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 5 *мл* CH_3COOH; через 30 мин. смесь выливают в воду и получают VII, выход 80%, т. пл. 170—172° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28,5} D + 21,0°$. VII при размешивании с избытком CH_2N_2 в спирте (5°, 24 часа) дает VIII, выход 89%, т. пл. 169—171°, $[\alpha]^{26} D + 36°$. 432 *мг* VIII кипятят 1 час с 20 *мл* пиперидина; продукт р-ции промывают разб. H_2SO_4, хроматографируют на 16 *г* Al_2O_3 и вымыванием смесью петр. эфира и C_6H_6 (1 : 1) выделяют 2-пиперидино-5-нитробензофенон и IX, выход 70%, т. пл. 194—196° (из бал.-петр. эф.), $[\alpha]^{26} D + 125°$. IX при гидролизе 5%-ным спирт. р-ром KOH в атмосфере N_2 дает III, т. пл. 188—190° (из ацетона), $[\alpha]^{21} D + 100°$; диацетат, т. пл. 165—166° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21} D + 53°$; 3-бензоат (XII), т. пл. 195—198° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28} D + 72°$. III получен также кипячением 2 часа 1,43 *г* VIII с 50 *мл* 6%-ного спирт. р-ра KOH в атмосфере, N_2, выход 92%. VIII (203 *мг*) при кипячении 24 часа с 8 *мл* конц. H_2SO_4 в 40 *мл* спирта омыляется в X, выход 85%, т. пл. 125—126° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28} D + 61°$. К р-ру 290 *мг* X в 40 *мл* ацетона прибавляют 8 н. р-р CrO_3 в H_2SO_4 до появления оранжево-коричневой окраски; смесь выдерживают 15 мин. при ~20° и выделяют 2-метокси-3-(2′-бензоил-4′нитро)-феноксиэстрон (XIII), выход 80%, т. пл. 204—205° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28} D + 89°$. 240 *мг* XIII кипятят 1 час с 20 *мл* пиперидина; продукт р-ции очищают методом противоточного распределения (70%-ный водн. CH_3OH-CCl_4) и получают I, выход 80%, т. пл. 188—191° (из разб. CH_3OH); бензоат-I (XIV), т. пл. 225—228° (из CH_3OH). XIV получен также окислением XII CrO_3. Аналогично превращению II в V из XI получают 3-(2′ бензоил-4′-нитро)-феноксиэстрон (XV), выход 84%, т. пл. 240—243° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26} D + 88°$. При попытке превратить XV в I аналогично превращению VI в III получено в-во с т. пл. 204—207° (из CH_3OH), которое, судя по ИК-спектру, является 13,17-секолактоном. Для III, V, VII, VIII и XV приведены данные УФ-спектров. Все $[\alpha] D$ измерены в $CHCl_3$. В. Коптюг

57562. Аналоги стероидных гормонов. I. Синтез 18,19-динорпрогестерона и 14-окси-18,19-динорпрогестерона. Нелсон, Гарленд (Steroidal hormone analogs. I. Synthesis of 18,19-dinorprogesterone and 14-hydroxy-18,19-dinorprogesterone. Nelson Norman A., Garland Robert B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6313—6320 (англ.)

С целью изучения влияния CH_3-группы при $C_{(18)}$ на биологич. активность проведен синтез 14α-окси-18,19-динорпрогестерона (I) и 18,19-динорпрогестерона (II). При восстановлении 1-кето-7-метокси-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрена (III) Li в жидком NH_3 с выходом 90% получается 1-кето-7-метокси-1,2,3,4,4aα,9,10,10aβ-октагидрофенантрен (IV). Построение кольца D осуществлялось по методу, примененному для синтеза кортизона (РЖХим, 1955, 18842, 40229), через 1-кето-2α-металлил-7-метокси-1,2,3,4aα,9,10,10aβ-октагидрофенантрен (V), который получался двумя путями: 1) алкилированием 2-оксиметиленового производного IV (IVa), выход 24%, и 2) алкилированием 2-оксиметиленового производного III (IIIa) до 1-кето-2-металлил-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрена (VI) с последующим восстановлением VI Li в NH_3 до V, выход 41%. При взаимодействии V с $C_2H_5OC{\equiv}CMgBr$ с последующим гидратированием получен этиловый эфир 1-карбоксиметил-2α-металлил-7-метокси-1,2,3,4,4aα,9,10,10aβ-октагидрофенантренола-1α (VII) (к-та), при дегидратации которого получается непредельная к-та (VIII) и ненасыщ. эфир (IX). При восстановлении этилового эфира VII образуется 1-(2-оксиэтил)-2α-металлил-7-метокси-1,2,3,4,4aα,9,10,10aβ-октагидрофенантренол-1α (X). При окислении тозилата X OsO_4 с последующим расщеплением гликоля HJO_4 и циклизацией образуется 3-метокси-17-ацетил-18-нор-1,3,5(10)-эстратриенол-14 (XI) с выходом 19%, а также побочно эфиры (XII) и (XIII). При окислении XIII образуется лактон (XIV). При использовании 1/10 *экв* кол-ва OsO_4 и 2 *экв* йодной к-ты выход XI повышается до 32%. При восстановлении XI Li в NH_3 получается гликоль (XV), который гидролизуют $(COOH)_2$ в $\Delta^{5(10)}$-18,19-динорпрегнандиол-14αа,20-он-3 (XVI). При изомеризации XVI в Δ^4-изомер XVI (XVII) с последующим окислением образуется I. При омылении IX с последующим восстановлением Li в NH_3 и обработкой CH_2N_2 с общим выхо-

дом 50% образуется 1β-карбметоксиметил-2α-металлил-7-метокси- 1,2,3,4,4aα,9,10,10aβ-октагидрофенантрен (**XVIII**). При восстановлении **XVIII** $LiAlH_4$ образуется спирт, тозилат которого окислили смесью йодной к-ты и каталитич. кол-в OsO_4, затем обработали CH_3ONa и получили 3-метокси-17-ацетил-18-нор-1,3,5(10)-эстратриен (**XIX**). При последовательном восстановлении **XIX** Li и спиртом в NH_3, гидролизе $(COOH)_2$ и окислении получается **II**. С точки зрения конформационного анализа рассмотрен вопрос о стереохим. строении **I** и **II** и показано, что в обоих случаях образуется конфигурация, соответствующая конфигурации природного прогестерона. К р-ру 1,08 *г* Li в 1 *л* жидкого NH_3 прибавили р-р 16 *г* **III** в 500 *мл* эфира, перемешивали 30 мин., в течение которых добавили 20 *г* NH_4Cl, и после обработки и хроматографирования получили 14,5 *г* **IV**, т. пл. 109—109,5°. 0,525 *г* **III** в 12 *мл* спирта и 1 каплю CH_3COOH гидрировали с 0,15 *г* 30%-ного Pd/C и получили 0,4 *г* 7-метокси-1,2,3,4,4aα,9,10,10aβ-октагидрофенантрена. К смеси 34 *г* **III** и 3,3 *г* NaH (атмосфера N_2) прибавили 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$, через 30 мин. смесь охладили до 0°, добавили 30 *мл* $CH_2{=}C(CH_3)CH_2J$, оставили на 1 час при 20°, удалили р-ритель, прибавили р-р 10 *г* KOH в 25 *мл* воды, перемешивали 30 мин. и получили (после хроматографирования) 25,8 *г* **VI**, т. пл. 61,8—62,6°. Аналогично из 5,16 *г* **IVa** получили 1,82 *г* **V**, т. пл. 106,2—106,6°. Р-р 25,8 *г* **VI** в 200 *мл* эфира прибавили к р-ру 1,75 *г* Li в 500 *мл* жидкого NH_3, перемешивали 15 мин. и после обработки продукт р-ции (26 *г*) растворяли в 50 *мл* абс. CH_3OH, прибавили р-р CH_3ONa, приготовленный из 150 *мг* Na в 50 *мл* CH_3OH, и оставили на 3 часа при 20°, добавили 1 *мл* CH_3COOH, охладили и получили 16,8 *г* **V**. Р-р 0,994 *г* $C_2H_5OC{\equiv}CH$ в 6 *мл* эфира прибавили к р-ру C_2H_5MgBr (из 0,337 *г* Mg), смесь кипятили 2 часа, разбавили 10 *мл* C_6H_6 и при 0° прибавили р-р 2 *г* **V** в 8 *мл* C_6H_6, перемешивали 3 часа при 20° и кипятили 1 час. После обработки к выделенному продукту прибавили при 0° смесь 1,4 *мл* 10%-ной H_2SO_4 в 23 *мл* тетрагидрофурана, оставили на 3 часа при 20°, прибавили 10,5 *мл* 0,5 н. $NaHCO_3$ и экстрагировали эфиром. Экстракт упаривали в вакууме, остаток кипятили 3 часа с р-ром 6,1 *г* K_2CO_3, 0,5 *г* KOH в 45 *мл* воды и 45 *мл* CH_3OH и после подкисления получили 1,2 *г* **VII**, т. пл. 150,4—151,2°. 670 *мг* **VII** обработали CH_2N_2, получили 700 *мг* метилового эфира **VII**, который растворили в 7 *мл* пиридина и обработали (10 мин.) р-ром 0,4 *мл* $SOCl_2$ в 2 *мл* пиридина. После обработки и хроматографирования получили 490 *мг* в-ва (фракция гексан-бзл., 1 : 1), которые гидролизовали при кипячении (6 час.) смесью 1,5 *г* K_2CO_3, 15 *мл* воды и 15 *мл* CH_3OH и получили 220 *мг* **VIII**, т. пл. 190—191°, метиловый эфир, т. пл. 76,0—76,6°. При взаимодействии $C_2H_5OC{\equiv}CMgBr$ (из 1,05 *г* $C_2H_5OC{\equiv}CH$) с 2 *г* **V** в вышеописанных условиях с последующей обработкой H_2SO_4 и хроматографировании выделили 180 *мг* **IX** (фракция гексан-бзл., 4 : 1), т. пл. 90—91°, и 2,5 *г* этилового эфира **VII** (фракция бзл.-эф., 49 : 1), т. пл. 68,2—68,8°. К охлажд. до 10° р-ру 2,25 *г* последнего в 25 *мл* пиридина прибавили р-р 1,5 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* пиридина, оставили на 10 мин. при 20° и получили 1,63 *г* этилового эфира **VIII**, который не изомеризуется под действием C_2H_5ONa. К охлажд. до 0° р-ру 3,95 *г* этилового эфира **VII** в 75 *мл* эфира прибавили 20 *мл* 1 *M* р-ра $LiAlH_4$ в эфире, перемешивали 12 час. при 20° и получили 3 *г* **X**, т. пл. 109,6—110,2°. При восстановлении 2 *г* этилового эфира **VII** $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране выделено 0,3 *г* в-ва, т. пл. 169—170°, при окислении которого CrO_3 в пиридине с выходом 30% получается **V**, и 0,54 *г* в-ва, т. пл. 93—93,8°, которое при окислении CrO_3 в пиридине также дает **V** с выходом 71%. Р-р 1,8 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 10 *мл* C_6H_6 прибавили к р-ру 2,6 *г* **X** в 10 *мл* пиридина, оставили при 0° на 21 час и после обработки получили 3,05 *г* (80%) тозилата **X**, т. пл. 120—122°. Р-р 60 *мг* OsO_4 в 1,2 *мл* тетрагидрофурана прибавили к р-ру 750 *мг* тозилата **X** в 15 *мл* тетрагидрофурана и 2 *мл* пиридина, перемешивали 10 мин., прибавили р-р 820 *мг* йодной к-ты в 5 *мл* воды, перемешивали 10 мин., охладили до 0° и прибавили р-р 3 *г* Na_2SO_3 в 20 *мл* воды, перемешивали 30 мин. и экстрагировали эфиром. В-во из экстракта (750 *мг*) растворили в 10 *мл* *трет*-бутанола, прибавили 30 *мл* 0,112 н. р-ра *трет*-бутилата K в *трет*-бутаноле, оставили на 12 час. и после обработки и хроматографирования получили 154 *мг* **XI** (эфирная фракция), т. пл. 131,2—132°. Из фракции C_6H_6-эфир (9 : 1) выделили 83 *мг* **XII**, т. пл. 127,2—127,8°. При ступенчатом окислении 1,5 *г* тозилата **X** сначала OsO_4, затем йодной к-той выделено (после хроматографирования) 190 *мг* **XI**, 110 *мг* **XII** и из фракции эфир-CH_3OH (19 : 1) 250 *мг* **XIII**, т. пл. 186—187°. Р-р 200 *мг* **XI** в 10 *мл* абс. спирта и 50 *мл* эфира прибавили (10 мин.) к р-ру 840 *мл* Li в 250 *мл* жидкого NH_3, затем прибавили еще 8 *мл* спирта и после обработки получили 200 *мг* **XV**. Последний растворили в 30 *мл* CH_3OH, прибавили р-р 0,6 *г* $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в 6 *мл* воды и оставили на 2 часа при 20°; после обработки получили 220 *мг* **XVI**. К р-ру **XVI** в 10 *мл* абс. спирта прибавили р-р C_2H_5ONa (из 20 *мг* Na и 5 *мл* спирта). Смесь оставили на 10 мин. при 50° и после обработки получили 230 *мг* **XVII**, который растворили в 2 *мл* пиридина и прибавили к суспензии 250 *мг* CrO_3 в 3 *мл* пиридина, оставили на 12 час. и после хроматографирования получили 42 *мг* **I**, т. пл. 161,4—162°. Смесь 330 *мг* **XIII**, 0,75 *г* CrO_3 и 12,5 *мл* пиридина оставили на 12 час. при 20° и после обработки получили 190 *мг* **XIV**, т. пл. 203,2—203,6°. Р-р 0,2 *г* KOH и 2 *г* K_2CO_3 в 5 *мл* воды прибавили к р-ру 0,95 *г* **IX** в 15 *мл* CH_3OH и кипятили 4 часа, и после обработки получили 0,85 *г* ненасыщ. к-ты (**IXa**), к р-ру которой в 5 *мл* абс. тетрагидрофурана прибавили 100 *мл* жидкого NH_3 и 50 *мг* Li и перемешивали 2 часа. После обычной обработки и этерификации CH_2N_2 получили (после хроматографирования) 183 *мг* **XVIII**, т. пл. 103—103,5°. При проведении этих превращений с кристаллич. **IX** удается получить **XVIII** с выходом 50%, причем **IXa** также выделяется в кристаллич. форме, т. пл. 175—176°. 2 *мл* 1 *M* р-ра $LiAlH_4$ в эфире прибавили к р-ру 200 *мг* **XVIII** в 20 *мл* эфира и кипятили 6 час. Продукт р-ции (250 *мг*) растворили в 20 *мл* пиридина, прибавили р-р 400 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 2 *мл* пиридина и 2 *мл* C_6H_6, оставили на 16 час. при 0° и после обработки получили 270 *мг* тозилата **XVIII**, т. пл. 73—75°. Последний растворили в 10 *мл* тетрагидрофурана, прибавили р-р 12,5 *мг* OsO_4 в 0,5 *мл* тетрагидрофурана, затем 228 *мг* йодной к-ты в 2 *мл* воды и перемешивали 12 час. при 20°. Продукт р-ции (180 *мг*) обработали р-ром CH_3ONa (из 23 *мг* Na) при 20° 48 час. и после хроматографирования получили 52 *мг* **XIX**, т. пл. 114,4—114,8°. Р-р 50 *мг* **XIX** в 5 *мл* абс. спирта и 25 *мл* эфира прибавили (5 мин.) к р-ру 420 *мг* Li в 125 *мл* жидкого NH_3, затем прибавили 4 *мл* спирта и полученный после обработки остаток (50 *мг*) растворили в 5 *мл* CH_3OH, прибавили 3 *мл* 4 н. HCl и кипятили 1 час. Полученный после обработки остаток (50 *мг*) растворили в 3 *мл* CH_3COOH и прибавили р-р 0,03 *г* CrO_3 в 0,2 *мл* воды и 1 *мл* CH_3COOH, оставили на 4,5 часа при 20° и после обработки и хроматографирования получили 12 *мг* **II**, т. пл. 126—126,6°. С. Ананченко

57563. **Взаимодействие ацетата 5α,6β-дибромхолестанола-3β с соединениями серебра.** Пельц (Reakce 3β-acetoxy-5α,6β-dibromocholestanu se sloučeninami stříbra. Pelc Bohumil), Chem. listy, 1957, 51,

№ 5, 946—951 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1457—1463 (нем.; рез. русск.)

4 *г* ацетата 5α,6β-дибромхолестанола-3β (I) взбалтывают с 4 *г* Ag_2CrO_4 в 50 *мл* ацетона в течение 50 час. и затем 2 часа с р-ром 1,4 *г* CrO_3 в 5 *мл* воды и 0,4 *мл* конц. H_2SO_4. После обычной обработки получают 0,65 *г* 3-ацетата холестандиол-3β,5α-она-6 (II), т. пл. 233—234° (из ацетона). Смесь 186 *г* I и 150 *г* Ag_2O взбалтывают в 3,6 *л* ацетона и 360 *мл* воды, получают 137 *г* аморфного продукта, который разделяют хроматографированием на две фракции: полярную (эф. и ацетон) и неполярную (бзл.). После хроматографирования полярной фракции (49 *г*) выделяют 0,85 *г* 3-ацетата Δ^5-холестендиола-3β,4β (III), т. пл. 187—190° (хлф.), $[\alpha]^{20}D$ −60°; 3 *г* 4-ацетата Δ^5-холестендиол-3β,4β (IV), т. пл. 163—164° (ацетон), $[\alpha]^{20}D$ −85°; неизвестное в-во, т. пл. 174—179°. Кроме того, получено 4,8 *г* смеси III и IV, которая после ацетилирования в пиридине (12 час., 20°) дала 4,5 *г* диацетата Δ^5-холестендиола-3β,4β (V), т. пл. 167° (CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha]^{20}D$ −93°. Маточные р-ры от III и IV вместе с конечными фракциями хроматографирования дали после аналогичного ацетилирования 4,3 *г* V. Сухой остаток маточных р-ров (18 *г*) после выделения V, описанного выше, снова хроматографировали и выделили 2,1 *г* V и 0,9 *г* 3,6-диацетата холестантриола-3β,5α,6β (VI), т. пл. 163—165°, $[\alpha]^{20}D$ −45°. Смесь 25 *г* I и 25 *г* Ag_2O в 1250 *мл* спирта и 75 *мл* воды кипятят 100 мин. и после аналогичной обработки и ацетилирования получают 4,3 *г* V и 0,3 *г* ацетата холестерина, т. пл. 110° (бзл.). Смесь 5 *г* I и 10 *г* ацетата Ag в 200 *мл* ацетона взбалтывают 12 час.; после обработки и хроматографирования выделяют 0,68 *г* IV (хлф.). Смесь 10 *г* I в 100 *мл* эфира и 11,4 *г* ацетата Ag в 40 *мл* пиридина кипятят 10 час.; после ацетилирования продукта р-ции получают 2,4 *г* V. Кипячением 1 час 7 *г* V (или III, или IV) со смесью 3 *г* KOH, 3 *мл* воды, 100 *мл* CH_3OH и 20 *мл* $CHCl_3$ получают 5,7 *г* Δ^5-холестендиола-3β,4β (VII), т. пл. 174—176° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ −66°. Гидрированием 1 *г* V на Pt в 50 *мл* уксусной к-ты получают 300 *мг* диацетата холестандиола-3β,4β, т. пл. 133—135° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ −9°. Р-р 100 *мг* VII в 5 *мл* CH_3COOH кипятят 10 мин., получают 65 *мг* диацетата Δ^4-холестендиола-3β,6β (VIII), т. пл. 123—126°. Аналогичным путем синтезировали VIII из IV. В CH_3COOH обычной чистоты изомеризация не протекает. Восстановлением 1 *г* II кипячением (2 часа) с 0,15 *г* $LiAlH_4$ в эфире получают 0,93 *г* 3-ацетата холестантриола-3β,5α,6β, т. пл. 207° (из CH_3OH), который ацетилированием 20 час. $(CH_3CO)_2O$ в пиридине на холоду дал 0,4 *г* VI. Дегидратация 0,25 *г* VI действием 0,2 *мл* $SOCl_2$ в 4 *мл* пиридина при −10° в течение 20 мин. привела к 0,15 *г* VIII. А. Emr

57564. Изучение стероидов. XIX. Δ^4-6α(β)-хлорхолестенон-3. Ультрафиолетовые спектры и конформация 6-замещенных Δ^4-3-кетостероидов. Морита (Morita Ken-ichi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1581—1586 (японск.)

При пропускании (1,5 часа) тока сухого HCl в р-р 900 *мг* 6β-хлорхолестанол-5-она-3 (I) в 25 *мл* $CHCl_3$, содержащего 0,7% спирта, образуется 500 *мг* Δ^4-6α-хлорхолестенона-3 (II), т. пл. 124—125°, $[\alpha]^{17}D$ +59° (*c* 0,92; хлф.). В аналогичных условиях происходит также эпимеризация 100 *мг* Δ^4-6β-хлорхолестенона-3 (III) с образованием 51 *мг*. II. При пропускании сухого HCl (40 мин.) через р-р 500 *мг* I в 20 *мл* $CHCl_3$, не содержащего спирта, образуется 310 *мг* III, т. пл. 129—130°, $[\alpha]^{17}D$ +14° (*c* 2,12; хлф.). Попытка эпимеризации Δ^4-6β-бромхолестенона-3 (IV) в аналогичных условиях не привела к желаемым результатам. Дегалоидирование II, III или IV обработкой порошком Zn в лед. CH_3COOH (кипячение 1,5 часа) приводит во всех случаях к Δ^4-холестенону-3, т. пл. 80°. Гидролиз II, III или IV кипячением (2 часа) в спирт. р-ре в присутствии нескольких капель конц. HCl приводит к образованию 5α-холестандиона-3,6, т. пл. 170—171°. Изучение УФ-спектров 6α- и 6β-замещ. Δ^4-холестенов-3 (собственные данные автора и литературные данные) показало, что эпимерные производные не отличаются по $\lambda_{макс}$ [поглощение для 6-галоид-(хлор или бром), 6-окси- и 6-ацетоксипроизводных при ~ 240 *м*μ, однако экстинкция β-эпимеров (12,000 ~ 14,500) ниже, чем у соответствующих α-эпимеров (14,500 ~ 17,100). Сообщение XVIII см. РЖХим, 1958, 21583. Л. Яновская

57565. О многоатомных четвертичных аммониевых соединениях. Сообщение VI. Некоторые продукты превращения желчных кислот и стеринов. Летре, Готштейн, Шольтиссек (Einige Umwandlungsprodukte von Gallensäuren und Sterinen. Über vielwertige quartäre Ammoniumverbindungen. VI. Mitteilung. Lettre H., Gottstein W., Scholtissek Ch.), Monatsh. Chem., 1958, 88, № 5, 715—720 (нем.)

Восстановлением амидов, метиловых эфиров и смешанных метиловых эфиров и амидов литобилиановой (I) и 2,3-секоситостандикарбоновой-2,3 (II) к-т получены соответствующие амины, спирты и аминоспирты. Первые превращены в триметиламмониййодиды, подвергнутые испытаниям. Обнаружено сильное цитоксич. действие. Кипячением I с $(CH_3CO)_2O$ и последующей обработкой $NH(CH_3)_2$ в эфире получен 3-диметиламид-I, т. пл. 251—252° (из CH_3OH). Последовательное кипячение I с $(CH_3CO)_2O$ (1 час), обработка PCl_5 в C_6H_6 (0°) и затем $NH(CH_3)_2$ в эфире (30 мин., 20°) приводят к 3,4,24-тридиметиламиду-I (III), выход (после хроматографирования) 60—70%, т. пл. 151—152° (из этилацетата-эф.), и 3,24-бисдиметиламиду-I (IV), выход 15—20%, т. пл. 232—233° (из водн. CH_3OH). Метилирование IV с помощью CH_2N_2 в эфире, кипячение с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (4 часа), выделение основной фракции и осаждение хлоргидрата в ацетоне позволили получить хлоргидрат 3,24-бисдиметиламино-3,4-секохоланола-4 (V) т. пл. 292—295° (разл.). Аналогично из III получен хлоргидрат 3,4,24-тридиметиламино-3,4-секохолана (VI), выход 90%, т. пл. 275° (разл.; из CH_3OH-ацетона). Основание, выделенное из VI, после действия CH_3J в CH_3OH (48 час., 20°) дало йодид 3,4,24-триметиламмоний-3,4-секохолана (VII), т. пл. 290° (разл.). Кипячением

I, III–VII   II, IX, XI

I R = R′ = R″ = COOH, II R = R′ = COOH; III R = R′ = R″ = $CON(CH_3)_2$; IV R = R″ = $CON(CH_3)_2$, R′ = COOH; V R = R″ = $CH_2N(CH_3)_2$, R′ = CH_2OH; VI R = R′ = R″ = $CH_2N(CH_3)_2$; VII R = R′ = R″ = $CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3\overset{-}{J}$; IX R = R′ = CH_2OH; XI R = R′ = $CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$.

II с $(CH_3CO)_2O$ (2 часа) получен ангидрид II, выход 76%, т. пл. 176° (из петр. эф.). Восстановление $LiAlH_4$ в эфире (2 часа, 20°) превратило диметиловый эфир II (VIII) в 2,3-секоситостандиол-2,3 (IX), выход 88%, т. пл. 182—183° (из CH_3OH). Встряхивание II с PCl_5 в эфире (30 мин.) и обработка $NH(CH_3)_2$ в эфире (1 час) привели после хроматографирования к 2,3-диметиламиду-II (X), выход 48, т. пл. 106—107° (из

CH_3OH). Кипячение X с $LiAlH_4$ в эфире и осаждение метанольной HCl позволило получить бисхлоргидрат 2,3-бисдиметиламино-2,3-секоситостана (**XI**), выход 68%, т. пл. 326° (разл.; из CH_3OH). Основание из XI при действии CH_3J в эфире дало йодид 2,3-бистриметиламмоний-2,3-секоситостан, выход 100%, т. пл. 323° (из CH_3OH). Сообщение V см. РЖХим, 1957, 34514.

А. Камерницкий

57566. **Аминоспирты. II. Оксиаминосоединения ряда холестана. Дрефаль, Понзольд** (Aminoalkohole. II. Hydroxy-amino-Verbindungen der Cholestanreihe. Drefahl Günther, Ponsold Kurt), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 271—277 (нем.)

Гидрированием оксима холестандиол-3β,5-она-6 (**I**) синтезирован 6β-аминохолестандиол-3β,5 (**II**), превращенный далее в α-оксидохолестерин (**III**) и холестантриол-3β,5,6β (**IV**). Окислением 7β- и 7α-ацетаминохолестеринов (**V** и **VI**) получены 7β- и 7α-ацетаминохолестантриолы-3β,5,6β (**VII** и **VIII**). 6 *г* **I**, т. пл. 248—250° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —49,5° (*c* 1,998), гидрируют в 60 *мл* лед. CH_3COOH и 40 *мл* абс. CH_3OH в присутствии 0,3 *г* PtO_2 (50°, 50 *ат*, 4 часа) и получают **II**, выход 4 *г*, т. пл. 203—204° (из CH_3OH), $[\alpha]^{30}D$ +5,8° (*c* 1,374); хлоргидрат, т. пл. 278° (разл.). **II** при обработке $(CH_3CO)_2O$ (0,6 *г* на 1 *г* **II**) в горячем этилацетате дает N-ацетильное производное (**IX**), т. пл. 263—264° (из этилацетата), $[\alpha]^{22}D$ —20,2° (*c* 2,128); а при действии избытка $(CH_2CO)_2O$ в C_5H_5N (20°, 24 часа) дает 3-ацетат **IX**, т. пл. 195—196° (из бзн.), $[\alpha]^{22}D$ —11,6° (*c* 4,402). 0,42 *г* **II** и 0,11 *г* C_6H_5CHO кипятят 1 час в 15 *мл* CH_3OH в присутствии одной капли р-ра NaOH и разбавлением водой выделяют основание Шиффа, выход 0,35 *г*, т. пл. 136—137° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —96,4° (*c* 0,964). Смесь 2,1 *г* **II**, 15 *мл* CHOOH и 10 *мл* 36%-ного р-ра CH_2O нагревают 12 час. при 90—100°; разбавляют водой, подщелачивают, выделившееся основание кипятят 20 мин. с 7 *мл* 25%-ного р-ра NaOH в 75 *мл* CH_3OH и получают 6β-диметиламинохолестандиол-3β,5 (**X**), выделенный в виде хлоргидрата, выход 1,5 *г*, т. пл. 232° (разл.; из CH_3OH), **X**, т. пл. 158° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —45,5° (*c* 2,306); 3-ацетат **X**, т. пл. 156° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ —51,40° (*c* 1,634). При прибавлении р-ра 1,5 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды к 1 *г* **II** в 50 *мл* 10%-ной CH_3COOH получают **III**, выход 0,7 *г*, т. пл. 144—145° (из этилацетата). **III** (0,5 *г*) при кипячении 30 мин. с 0,3 *г* $HJO_4 \cdot 2H_2O$ в смеси 15 *мл* ацетона и 5 *мл* воды дает **IV**, т. пл. 234—235° (из CH_3OH). 0,44 *г* **V** нагревают 7,5 часа при 50—60° с 0,36 *г* мононадфталевой к-ты в 20 *мл* диоксана и получают 5,6β-эпокси-7β-ацетаминохолестанол-3β (**XI**), выход 0,35 *г*, т. пл. 248—250° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +80,46° (*c* 1,976); 3-ацетат (**XII**), т. пл. 186°, $[\alpha]^{22}D$ +65,48° (*c* 3,528). Конфигурация **XI** подтверждается образованием его из **V** через бромгидрин и превращением в **VII**. К горячему р-ру 0,67 *г* **V** в 15 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 3,5 *мл* воды и быстро охлаждают; к полученной суспензии прибавляют 0,3 *г* N-бромсукцинимида, смесь выдерживают 2 часа и разбавляют водой; выпавший осадок кипятят 5 мин. с 10%-ным метанольным р-ром KOH и получают **XI**, выход 0,4 *г*. 0,3 *г* **XI** кипятят 2 часа с 25 *мл* 2%-ной H_2SO_4 в 40 *мл* ацетона; при стоянии выпадает **VII**, выход 150 *мг*, т. пл. 271—272° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ +53,64° (*c* 1,044). Аналогично превращению **V** в **XI** из **VI** получены 5,6α-эпокси-7α-ацетаминохолестанол-3β (**XIII**), выход 0,82 *г* из 0,9 *г* **VI**, т. пл. 232° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ —9,315° (*c* 11,38); 3-ацетат (**XIV**), т. пл. 212° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ —106,68° (*c* 2,456), и **VIII**, т. пл. 326—328° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +21,02° (*c* 1,142; C_5H_5N). **VII** и **VIII** получены также прямым окислением **V** и **VI**. Суспензию 1 *г* **V** в 50 *мл* 88%-ной HCOOH нагревают при размешивании 15 мин. при 70°, охлаждают до 30°, добавляют 1,5 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, размешивают 15 час. и разбавляют водой; выделенное извлечением эфиром в-во кипятят 15 мин. с 5 *мл* 25%-ного р-ра NaOH и 100 *мл* CH_3OH, фильтруют, подкисляют и добавлением воды выделяют **VII**. Аналогично из 1 *г* **VI** получают 0,8 *г* **VIII**. **VII** при кипячении 2 часа с избытком $(CH_3CO)_2O$ в безводн. диоксане дает 3-ацетат, т. пл. 205—206° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +33,17° (*c* 1,628; смесь $CHCl_3$ и CH_3OH, 1 : 2), полученный также при нагревании 0,75 *г* **XII** с 10 *мл* диоксана и 5 *мл* воды 5 дней при 150—160° под давлением, выход 0,4 *г*. Аналогично 3-ацетат **VIII** получен из **VIII** и из **XIV**, т. пл. 249—250° (из этилацетата), $[\alpha]^{22}D$ —7,14° (*c* 1,4). Нагреванием **VIII** с избытком $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N 2 часа при 100° получают 3,6-диацетат (**XV**), т. пл. 280—282° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ —33,94° (*c* 2,298). **XV** получен также нагреванием **XIV** с лед. CH_3COOH 15 час. при 140° под давлением, что подтверждает 5,6α-конфигурацию **XIV**. Все $[\alpha]D$ измерены в смеси $CHCl_3$ и CH_3OH (1 : 1). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 57449.

В. Коптюг

57567. **Аминоспирты. III. 17-амино-Δ^{12}-норолеаненол-3β и 28-амино-Δ^{12}-олеаненол-3β. Дрефаль, Хунек** (Aminoalkohole. III. Nor-olea-12-enol-17-amin und Olea-12-enol-28-amin. Drefahl Günther, Huneck Siegried), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 278—281 (нем.)

Описано превращение олеаноловой к-ты в 17-амино-Δ^{12}-норолеаненол-3β (**I**) и в 28-амино-Δ^{12}-олеаненол-3β (**II**). Строение **I** доказано превращением его в известный $\Delta^{12,18(17)}$-норолеандиенол-3β (**III**). Показано, что **I** обладает значительным гомолитич. действием. Р-р 3 *г* ацетилолеаноловой к-ты (**IV**) в 75 *мл* C_6H_6 обрабатывают при 0° р-ром HN_3 (из 0,5 *г* NaN_3) в C_6H_6, через 15 мин. подщелачивают, полученный **I** растворяют в C_6H_6, обрабатывают HCl и получают 0,5 *г* хлоргидрата **I**, т. пл. 300°, при действии на последний разб. р-ром NaOH выделяют **I**, т. пл. 235—238°; пикрат **I**, т. пл. 280—292° (разл.); O,N-диацетат **I**, т. пл. 295—298°. К р-ру 50 *мг* **I** в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют (0°, 15 мин.) р-р 1 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды и получают **III**, т. пл. 189—193° (разл.); ацетат **III**, т. пл. 183—188°. Из 100 *г* **I**, 10 *мл* абс. CH_3OH, 10 *мл* CH_3J и 3 *г* CH_3ONa получают 17-триметиламмониййодид Δ^{12}-норолеаненола-3β, т. пл. 385—390°, при обработке которого Ag_2O получают соответствующую гидроокись, т. пл. 211—215°. При действии на 1 *г* хлорангидрида **IV** (**IVa**) в 50 *мл* абс. эфира 1 *мл* NH_2NH_2 получается гидразид **IV**, т. пл. 138—144°. При пропускании в р-р 1,5 *г* **IVa** в 50 *мл* абс. C_6H_6 тока NH_3 образуется 1,2 *г* амида **IV**, т. пл. 266—270°, при омылении которого 30%-ным метанольным р-ром KOH (4 часа, 20°) получается амид олеаноловой к-той, т. пл. 264—268°. При обработке 1 *г* амида **IV** 8 *мл* SO_2Cl_2 (10 мин. кипячения) получают 0,5 *г* нитрила **IV**, т. пл. 290—293°. К суспензии 4 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира прибавляют 0,7 *г* амида **IV** в 100 *мл* эфира и кипятят 1 час, полученный продукт в C_6H_6 обрабатывают HCl и выделяют 0,6 *г* хлоргидрата **II**, т. пл. 325—335°, при обработке которого KOH получается **II**, т. пл. 225—227°; пикрат **II**, т. пл. 265° (разл.); O,N-диацетат **II**, т. пл. 247—250°; 28-триметиламмониййодид Δ^{12}-олеаненола-3β, т. пл. 260° (разл.) и 335—338°, при дезаминировании **II** получается эритродиол, т. пл. 235°; диацетат, т. пл. 185—190°. Смесь 750 *мг* **IVa**, 130 *мл* эфира и CH_3MgBr (из 60 *мг* Mg) кипятят 15 мин. и после обработки и ацетилирования $(CH_3CO)_2O$, (1 час, 140°) получают соответствующий кетон, т. пл. 196—200°.

С. Ананченко

57568. **Синтез 5β,10β-эстрандиона-3,17 и подобных соединений и доказательство их конфигурации. Рапала, Фаркас** (Preparation of 5β,10β-estrane-3,17-dione and related derivatives and proof of their configuration. Rapala Richard T., Farkas

Eugene), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 1008—1009 (англ.)

Гидрирование 19-нортестостерона в спирте на RuO_2 и последующее окисление N-бромацетамидом привели к 5β,10β-эстрандиону-3,17 (I), т. пл. 179—181°, $[\alpha]^{25}D$ +111,6° (*c* 1; хлф.). Дальнейшим восстановлением $NaBH_4$ I превращен в 5β,10β-эстрандиол-3β,17β, т. пл. 202—204°, $[\alpha]^{25}D$ +7,2°. Восстановлением же II Na в C_3H_7OH получен 5β,10β-эстрандиол-3α,17β, т. пл. 211—212°, $[\alpha]^{25}D$ +10,2°. II бромировался в CH_3COOH в 4β-бром-5β,10β-эстрандион-3,17, т. пл. 186—188°, который при кипячении в пиридине дал Δ^4-норандростендион-3,17, т. пл. 159—161°. Гидрирование ацетата 19-нортестостерона на RuO_2 с последующим окислением CrO_3 в пиридине и гидролизом привело к 5β,10β-эстранол-17β-ону-3, т. пл. 106—108°, $[\alpha]^{25}D$ +29,7° (диоксан). Аналогично, из 17α-этинил-19-нортестостерона получен 17α-этил-5β,10β-эстранол-17β-он-3 (главным образом), т. пл. 155—157°, $[\alpha]^{28}D$ +31,1°, и 17α-этил-19-норандростанол-17β-он-3 (меньше), т. пл. 203—205°, $[\alpha]^{30}D$ +39,4°. Полученные соединения охарактеризованы УФ-спектрами. А. Камерницкий

57569. 7-кетостероиды. II. Стероидные Δ^5-ол-3β-оны-7 и $\Delta^{3,5}$-оны-7. Маршалл, Рей, Лаос, Ригел (7-keto steroids. II. Steroidal 3β-hydroxy-Δ^5-7-ones and $\Delta^{3,5}$-7-ones. Marshall C. W., Ray Richard E., Laos Ivar, Riegel Byron), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6308—6313 (англ.)

Синтезированы и подвергнуты биологич. испытаниям Δ^5-прегненол-3β-дион-7,20 (I), Δ^5-прегнендиол-3β,17α-дион-7,20 (II), Δ^5-прегнендиол-3β,21-дион-7,20 (III), Δ^5-прегнентриол-3β,17α,21-дион-7,20 (IV), Δ^5-17α-метиландростендиол-3β,17β-он-7 (V), Δ^5-17α-этиландростендиол-3β,17β-он-7 (VI), $\Delta^{3,5}$-прегнадиендион-7,20 (VII), $\Delta^{3,5}$-прегнадиенол-17α-дион-7,20 (VIII), 21-ацетат $\Delta^{3,5}$-прегнадиенол-21-диона-7,20 (IX), $\Delta^{3,5}$-прегнадиендиол-17α,21-дион-7,20 (X). Эти соединения обнаруживают слабый блокирующий эффект против нежелательных свойств кортизона. 40 *г* ацетата прегненолона окисляют Na_2CrO_4 в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ (30—40°, 46 час.) в 15 *г* ацетата I (Ia), т. пл. 153—153,5° (из бал.-петр. эф.), $[\alpha]D$ —68° (*c* 0,5; CH_3OH), который (10 *г*) омыляют NaOH в водно-метанольном диоксане (20°, 3 часа) в 7,56 *г* I, т. пл. 209—210° (из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]D$ —72° (*c* 0,5; в CH_3OH); из маточного р-ра выделено 150 *мг* в-ва с т. пл. 196—198°, которое оказалось комплексом, содержащим I и VII (2 : 1 моля). Аналогично из 24,3 *г* диацетата Δ^5-прегнендиол-3β,17α-она-20 получают 13 *г* диацетата II (IIa), т. пл. 231—234° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —142° (*c* 1,01), 7 *г* которого омыляют водно-диоксановым KOH (22°, 80 мин.) в 3,49 *г* II, т. пл. 267—270° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]D$ —122° (*c* 0,47; CH_3OH). Обработка 35 *г* 21-ацетата Δ^5-прегнендиол-3β,21-она-20 (XI) $ClCOOC_2H_5$ в пиридине (20°, 12 час.) приводит к 41 *г* этилкатилата XI (XIa), т. пл. 158—161° (из CH_3OH), 18 *г* которого при окислении CrO_3 дают 15,9 *г* 3-этилкатилата 21-ацетата III (IIIa), т. пл. 208,5—210° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —41° (*c* 1,05). Омылением 8,9 *г* IIIa метанольно-диоксановым KOH (25°, 15 мин.) получают 4,79 *г* III, т. пл. 199—202° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —82° (*c* 0,9). Ацетилирование 7 *г* III $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (25°, 12 час.) приводит к 5,04 *г* 21-ацетата III, т. пл. 237—241° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —53° (*c* 1,01). Обработка 10 *г* 21-ацетата Δ^5-прегнентриол-3β,17α,21-она-20 (XII) $(CH_3CO)_2O$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ в CH_3COOH (25°, 12 час.) приводит к 10,9 *г* диацетата XII, т. пл. 214—215,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —61° (*c* 1,01), 10,2 *г* которого окисляют CrO_3 в 6,7 *г* триацетата IV (IVa), т. пл. 246—248° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —116° (*c* 1,03). Обработка 25,7 *г* XII $ClCOOC_2H_5$ в пиридине (25°, 12 час.) приводит к 28,3 *г* 3-этилкатилата XII, т. пл. 199—202,5° (из CH_3OH), 27,8 *г* которого при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ (12 час.) дают 22,4 *г* 3-этилкатилата 17-ацетата XII (XIIa), т. пл. 190—192,5° (из CH_3OH). Окислением 18 *г* XIIa CrO_3 получают 11,8 *г* 3-этилкатилата 17,21-диацетата IV (IVб), т. пл. 196—200° (из CH_3OH). Омыление 5,18 *г* IVб метанольным KOH (15 мин.) приводит к 3,3 *г* IV, т. пл. 224—227° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —95° (*c* 0,63; диоксан). Окислением 25 *г* ацетата XI *трет*-бутилхроматом в CCl_4, CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ (60—65°, 20 час.) получают 14 *г* диацетата III, т. пл. 189—190° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —30° (*c* 0,5; CH_3OH). При действии CF_3COOH на XI (25 *г*) в диоксане (25°, 20 час.) образуется 28,1 *г* 3-трифторацетата XI (XIб), т. пл. 146—151° (из CH_3OH). 23,5 *г* XIб окисляют *трет*-бутилхроматом в 18 *г* 3-трифторацетата 21-ацетата III, который омыляют метанольным KOH (8 мин., 25°, N_2) в 9,2 *г* III, т. пл. 180—182° (из этилацетата). Аналогично из 13,7 *г* 3-ацетата Δ^5-17α-метиландростендиола-3β,17β при последовательной обработке $(CF_3CO)_2O$ в пиридине (25°, 3 часа), окислении *трет*-бутилхроматом в CCl_4 и омылении водн. KOH в CH_3OH и диоксане (25°, 90 мин.) получают 5,23 *г* V, т. пл. 199—203° (из этилацетата); 3-ацетат V, т. пл. 211,5—212° (из бал.-петр. эф.), $[\alpha]D$ —146° (*c* 0,99). Омылением 3,3 *г* последнего водн. KOH в CH_3OH и диоксане (25°, 3 часа) получают 1,83 *г* V, т. пл. 207,5—210° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —157° (*c* 0,83). Трифторацетилированием 21 *г* 3-ацетата Δ^5-17α-этиландростендиола-3β,17β с последующим окислением, омылением и ацетилированием получают 6,8 *г* 3-ацетата VI, т. пл. 200—201° (из бал.-петр. эф.), $[\alpha]D$ —147° (*c* 1,04), 4 *г* которого были омылены в 3,15 *г* VI, т. пл. 227—229° (из ацетона), $[\alpha]D$ —161° (*c* 1,04). Кипячение 20 *г* Ia с HCl-к-той в спирте (2 часа, N_2) приводит к 9,96 *г* VII, т. пл. 159—161° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —297° (*c* 1,15). Кипячением 4,15 *г* IIa в CH_3COOH с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ (50 мин.) получают 3,03 *г* ацетата VIII, т. пл. 234—236° (из этилацетата), который (1,5 *г*) омыляют водн. KOH в CH_3OH и диоксане (4,75 часа) в 1,02 *г* VIII, т. пл. 223—224° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —387° (*c* 0,89). Аналогично 1 *г* диацетата III дает 0,79 *г* IX, т. пл. 173—174° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D$ —219° (*c* 1,02). Подобная обработка 8 *г* IVa (1 час) приводит к 5,22 *г* диацетата X, т. пл. 241—242° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —313° (*c* 1), который (5 *г*) при омылении диоксаново-метанольным KOH (9 мин., N_2) дал 2,80 *г* X, т. пл. 216—216,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —338° (*c* 1,15). Все $[\alpha]D$, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$. Для всех полученных соединений приведены ИК- и УФ-спектральные характеристики. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 50488. А. Камерницкий

57570. Попытки приготовить новые гестагенные вещества. Синтез и биологическая активность 11β-ацилоксипрогестеронов. Оливето, Россер, Джеролд, Хершберг, Эйслер, Нери, Перлман (Attempts to prepare new progestational agents: synthesis and biological activity of 11β-acyloxyprogesterones. Oliveto Eugene P., Rausser Richard, Gerold Corinne, Hershberg E. B., Eisler M., Neri R., Perlman P. L.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 121—123 (англ.)

Обработка 0,25 *г* 11-ацетата 11β,17α-диоксипрогестерона (I) безводн. HCOOH и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (20°, 23 часа) привела к 0,16 *г* 17-формиата I, т. пл. 242—246° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]D$ +116,2°. Кипячением 0,50 *г* I с капроновым ангидридом и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 (15 мин., 20°, 48 час.) и хроматографированием на флоризиле получено 0,10 *г* 17-капроата I (II), т. пл. 134—136° (из C_6H_{14}), $[\alpha]D$ +73,8°. При действии безводн. HCOOH и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ на 1 *г* прегнанол-11β-диона-3,20 (12 час., 20°) образовывалось 0,52 *г* формиата прегнанол-11β-диона-3,20, т. пл. 134,6—136° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +131,4°, 0,50 *г* которого бромировались

в CH_3COOH и продукт (0,55 *г*) обрабатывался $NH_2NHCONH_2$ в CH_2Cl_2 и *трет*-C_4H_9OH (20°, 12 час.), а затем $CH_3COCOOH$ в водн. CH_3COOH (20°, 72 часа) и хроматографировались, причем получено 90 *мг* 11β-формилоксипрогестерона, т. пл. 157—161° (из эф.). Аналогично из 1 *г* диформиата прегнандиол-11β, 17α-диона-3,20 получено 0,20 *г* 11β,17α-диформилоксипрогестерона (III), т. пл. 228—234° (из водн. CH_3OH). Ацетилированием 1 *г* прегнандиол-11β,17α-диона-3,20 с помощью $(CH_3CO)_2O$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в CH_3COOH (20°, 12 час.) получено 0,71 *г* диацетата, т. пл. 245—246,5° (из эф.-C_6H_{14}), [α]*D* +29,7° ($CHCl_3$), 0,865 которого при бромировании в CH_2Cl_2 и *трет*-C_4H_9OH (20°, 4 часа) дали 0,70 *г* 4-бромида, т. пл. 194—200° (разл.; из водн. ацетона). Последний (511 *мг*) при обработке $NH_2NHCONH_2$ в CH_2Cl_2 и *трет*-C_4H_9OH (2 часа) и $CH_3COCOOH$ в водн. CH_3COOH (20°, 20 час.) дал 270 *мг* 11β,17α-диацетоксипрогестерона (**IV**), т. пл. 250—255° (из ацетона), [α]*D* +92,20°. Ацетилирование 3,68 *г* прегнандиол-3α,11β-она-20 (**V**) $(CH_3CO)_2O$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в CH_3COOH (20°, 5 час.) привело к 2,73 *г* диацетата **V** (**VI**), т. пл. 134—135,2° (из водн. ацетона), [α]*D* +134,1 ($CHCl_3$). Путем кипячения 8,36 *г* **VI** с $KHCO_3$ в водн. CH_3OH и обработки N-бромсукцинимидом и HCl-к-той в водн. ацетоне (2 часа, 10°) получено 3,93 *г* ацетата прегнанол-11β-диона-3,20 (**VII**), т. пл. 130—135° (из эф.), [α]*D* +106,4°. Наконец, 3,74 *г* **VII** бромировались в CH_2Cl_2 и *трет*-C_4H_9OH (20°, 2,5 часа) в 2,94 *г* 4-бромида, т. пл. 150—157° (разл.; из водн. ацетона), 0,5 *г* которого при обработке $NH_2NHCONH_2$ в CH_2Cl_2 и *трет*-C_4H_9OH (12 час., CO_2) и $CH_3COCOOH$ в водн. CH_3COOH (20°, 72 часа) и хроматографировании на флоризиле дали 140 *мг* 11β-ацетоксипрогестерона, некристаллич. Биологич. испытания показали незначительную прогестеронную активность II, III и IV. Остальные полученные соединения оказались неактивными. [α]*D*, кроме отмеченных, определены в диоксане. Полученные соединения охарактеризованы УФ-спектрами.

А. Камерницкий

57571. **О конфигурации 19-нор-10ξ,14β,17α-прогестерона. Джерасси, Эренстейн, Барбер** (Über die Konfiguration des 19-nor-10ξ,14β,17α-progesterons. Djerassi Carl von, Ehrenstein Maximilian, Barber C. Winston), Liebigs Ann. Chem., 1958, **612**, № 1—3, 93—98 (англ.)

На основании сравнения кривых дисперсионного вращения 19-нор-10ξ,14β,17α-прогестерона (I) и 19-нор-11-дезокси-10ξ,14β,17α-кортикостерона (II), полученных из строфантидина (РЖХим, 1957, 57627), с кривой дисперсионного вращения этиеновой к-ты (III) показано, что I и II имеют при C_{10} природную β-конфигурацию. Связь I и II с производными III была установлена получением из II 19-нор-14β,17α-Δ^4-этиеновой к-ты (IV). Смесь 5 *мг* II (т. пл. 138—140°), 0,5 *мл* спирта и 5,55 *мг* H_5JO_6 в 1 *мл* воды оставили при 20° на 18 час., добавили 10 *мл* CH_3COOH и после обработки получили 3,2 *мг* **IV**, т. пл. 186—188°.

С. Ананченко

57572. **Структура токорогенина. Морита** (The structure of tokorogenin. Morita Katsura), Pharmac. Bull., 1957, **5**, № 5, 494—496 (англ.)

Токорогенин (I), выделенный из *Dioscorea tokoro*, является 25 D,5β-спиростантриолом-1β,2β,3α. Окисление I CrO_3 в CH_3COOH привело к токорогеновой к-те (II), т. пл. 250°, $[\alpha]^{23}D$ —26,3°, которая с $(CH_3CO)_2O$ дала ангидрид II (III), т. пл. 268°. Действием CH_2N_2 на II получен диметиловый эфир II (IV), т. пл. 157°, а действием метанольной HCl на II получен метиловый эфир II (V), т. пл. 185°, полученный также из III при действии $NaOCH_3$. Омылением **IV** щелочью получен метиловый эфир **II** (**VI**), т. пл. 208°. I превращен в 1,2-ацетонид I (**VII**), т. пл. 303° (разл.), который при действии *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и пиридина дал 3-тозилат VII (**VIII**), т. пл. 203° (разл.). Кипячением **VIII** с водн. CH_3COOH получен 3-тозилат I (**IX**), т. пл. 190°,

I, VII–IX, XIII–XVIII   II, IV–VI   XII   XIX

I R = R′ = α = H + β = OH, R″ = β = H + α = OH; II R = R′ = H; IV R = R′ = CH_3; V R = H, R′ = CH_3; VI R = CH_3, R′ = H; VII R + R′ = α = H + —OC$(CH_3)_2$O— + α = H, R″ = β = H + + α = OH; VIII R + R′ = α = H + —OC$(CH_3)_2$O— + α = H, R″ = β = H + α = $CH_3C_6H_4SO_3$; IX R = R′ = α = H + β = OH, R″ = β = H + α = $CH_3C_6H_4SO_3$; XIII R = O, R′ = R″ = H_2; XIV R = R′ = R″ = H_2; XV R = R″ = α = H + β = OH, R′ = H_2; XVI R + R′ = α = H + —OC$(CH_3)_2$O— + α = H, R″ = O; XVII R = R′ = α = H + β = OH, R″ = O; XVIII R = H_2, R′ = R″ = O

т. пл. 235°, окисленный CrO_3 и пиридином в 2,3-эпокси-1-кетон (XI), т. пл. 236°. При действии на XI $CrCl_2$ получен Δ^2-1-кетон (**XII**), т. пл. 219°, гидрированный на Pd/C в спиростанон-1 (**XIII**), т. пл. 182°. Восстановлением **XIII** с NH_2NH_2 получен 25D,5β-спиростан (**XIV**), т. пл. 137°. Восстановление X $LiAlH_4$ привело к 1,3-диоксисапогенину (**XV**), т. пл. 238°, не дающему ацетонида. Окисление **VII** CrO_3 и пиридином позволило получить 3-кето-1,2-ацетонид (**XVI**), т. пл. 229°, омыленный водн. CH_3COOH в 1,2-диокси-3-кетон (**XVII**), т. пл. 225°. Обработка щелочью превратила **XVII** в α-дикетон (**XVIII**), т. пл. 225°. Действием NH_2NH_3OH и щелочи как **XVI**, так и **XVIII** превращены в **XIV**. Со щелочью **XVI** дал **XVIII**, окисленный щел. H_2O_2 в самогеновую к-ту (**XIX**), т. пл. 270°, $[\alpha]^{23}D$ —37°; диметиловый эфир **XIX**, т. пл. 147°.

А. Камерницкий

57573. **О сапогенинах** *d'Albizzia lebbek* **Benth. Санье, Лапен, Варшней** (Sur les sapogénines *d'Albizzia lebbek* Benth. Sannié Ch., Lapin H., Varshney I. P.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1440—1444 (франц.)

Исследованы сапонозиды из фруктов *d'Albizzia lebbek* Benth. Из продуктов гидролиза выделены олеаноолевая (**I**) и эхиноцистовая (**II**) к-ты, причем константы выделенной авторами II не совпадают с литературными данными (Bischof B. и др., Helv. chim. acta, 1949, **32**, 1911). Физ. и хим. свойства **II** говорят за принадлежность **II** к тритерпеновым пентациклич. генинам. Строение **II** доказано следующими превращениями. Выделенные при экстрагировании спиртом сапонозиды гидролизуют 2%-ной H_2SO_4 и выделяют смесь генинов (**III**). При ацетилировании **III** получают смесь ацетата **I**, т. пл. 252—253° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +67°, и диацетата **II** (**IV**), т. пл. 248—249° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —4,5°; **IV** деацетилируют кипячением с 5%-ным р-ром K_2CO_3-CH_3OH в **II**, т. пл. 291—293°, $[\alpha]^{20}D$ +27°. Метилирование **II** при помощи CH_2N_2 дает метиловый эфир **II** (**V**), т. пл. 210—211° (из CH_3OH), $[\alpha]^{18}D$ +39°, ацетилированный затем в моноацетат **V** (**VI**), т. пл. 156—158° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +40°. При метилировании **IV** и ацетилировании **VI** образуется диацетат **V** (**VII**), т. пл. 198—200° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —16°. Окисление 1 *г* **IV** в 25 *мл* CH_3COOH и 0,5 *мл* H_2SO_4 р-ром 250 *мг* CrO_3 в 5 *мл* 80%-ной CH_3COOH дает кетолактон, т. пл. 172—175° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —68°. При обработке смеси 0,5 *г* **IV**, 1 *г* CH_3COONa и 20 *мл* 90%-ной CH_3COOH 10 *мл* 4%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH образуется бромолактон, т. пл. 166—169° (из CH_3OH), [α]*D* 0°. Окисление 100 *мг* **VII** в 144 *мл* CH_3COOH при помощи 1 *мл* H_2O_2 дает окись **VII**, т. пл. 205—207° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —70°. Об-

разование кетолактона, бромолактона и окиси подтверждает предположение авторов о принадлежности II к ряду β-амиринов. 750 *мг* II в 150 *мл* CH_3COOH обрабатывают р-ром 750 *мг* CrO_3 в 30 *мл* 80%-ной CH_3COOH при ~ 20° и после обработки получают дикетон, т. пл. 198—199° (из сп.), [α]*D* 83°; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) т. пл. 175—178° (из сп. и смеси сп.-бал., 1 : 1). Результаты окисления доказывают, что вторичная OH-группа в II находится в β-положении к карбоксильной группе; поэтому образующаяся при окислении II β-кетокислота немедленно декарбоксилируется. Аналогичное окисление V дает кетон (VIII), т. пл. 146—149°, [α]*D* 0°; 2,4-ДНФГ, т. пл. 130—135° (из сп.-эф.), а продуктом окисления 250 *мг* VI при помощи 125 *мг* CrO_3 является кетодиацетат (IX), т. пл. 188—190° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —17°. К нагретой смеси 240 *мг* IX в 50 *мг* диэтиленгликоля и 1 *г* Na прибавляют при охлаждении безводн. гидразингидрат до тех пор, пока т-ра не установится 180°, нагревание продолжают еще 24 часа, т-ру поднимают до 210°, нагревают еще 24 часа и после обработки получают 28-*нор*-β-амирин, т. пл. 175—178° (из эф.-сп.), $[\alpha]^{20}D$ +20°; ацетат, т. пл. 209—211° (из CH_3OH и этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ +24°. К р-ру 310 *мг* VI в 10 *мл* C_5H_5N прибавляют 2 *мл* $POCl_3$, кипятят 5 час., охлаждают, выливают по каплям в воду, экстрагируют эфиром и продукт дегидратации VI (т. пл. 185—189° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +18°) деацетилируют нагреванием с р-ром K_2CO_3-CH_3OH; при окислении полученного продукта [т. пл. 185—187° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +20°] при помощи CrO_3 получают непредельный ацетат, т. пл. 178—181°, $[\alpha]^{20}D$ +36°, который при восстанов-

III R = R′ = OH; R″ = COOH;
IV R = R′ = $OCOCH_3$, R″=COOH;
VII R = R′=$OCOCH_3$, R″=$COOCH_3$;
VIII R = R′ = O, R″ = $COOCH_3$;
IX R = $OCOCH_3$, R′ = O, R″ = $COOCH_3$

лении в присутствии PtO_2 дает ацетат метилового эфира I (X), т. пл. 216—218° (хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +72°. При деацетилировании X нагреванием с р-ром K_2CO_3-CH_3OH получают метиловый эфир I, т. пл. 198—199° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +74°. М. Бурмистрова

57574. **Изучение колхицина. III. Превращение 2-(2′,3′,4′-триметоксифенил)-циклогептен-2-она в производное тропона. Кейз, Гинзбург** (Colchicine studies. III. Conversion of 2-(2′,3′,4′-trimethoxyppenyl)-cyclohept-2-enone to a tropone. Cais Michael, Ginsburg David), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 18—19 (англ.)

Показано, что при действии N-бромсукцинимида (I) на 2-(2′,3′,4′-триметоксифенил)-циклогептен-2-он (II) с малым выходом получается 2-(5′-бром-2′3′,-4′-триметоксифенил)-тропон (III). 2,4 *г* $NaNO_2$ при т-ре < 5° прибавляли к 20 *мл* H_2SO_4, потом нагревали до 60°. Прозрачный р-р охладили и при т-ре от —5 до 0° прибавляли 8,8 *г* 1-(2′,3′,4′-триметоксифенил)-циклогептена. Перемешивали еще 30 мин. и смесь вылили на лед. Из коричневого осадка после кипячения (15 мин.) с 50 *мл* 10%-ного водн. K_2CO_3 и очистки получен оксим II, выход 35%, т. пл. 94—95° и 109° [из метилциклогексана (IV)], 5 *г* оксима II омыляли разб. HCl, получили 3,6 *г* II, т. кип. 150—160°/0,2 *мм*, т. пл. 53° (из IV); семикарбазон, т. пл. 182—183° (разл.; из IV); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 170° (разл.; из CH_3NO_2). II гидрировали с Pd/C, получили 2-(2′,3′,4′-триметоксифенил)-циклогептанон (V), т. кип. 160°/0,2 *мм*; семикарбазон, т. пл. 148° (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 152° (из сп.-этилацетата). 3 *г* II, 5,8 *г* I и каталитич. кол-во $(C_6H_5COO)_2$ нагревали 3 часа в 50 *мл* CCl_4. После удаления сукцинимида и CCl_4 кипятили 4 часа с 20 *мл* коллидина, отделив последний, остаток хроматографировали на Al_2O_3. Получили 0,3 *г* III; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 132—134° (из сп.-этилацетата). III гидрировали с Pd/C, получили V. Все т-ры плавления и т-ры кипения неисправлены. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 45833. В. Киселев

57575. **Новый изомер, образующийся при распаде тропонов ряда колхицина. Попытка толкования. Фатерлаус, Мюллер** (Un isomère surnuméraire dans la rétrogradation des tropones colchiciques. Essai d'interprétation. Vaterlaus Bruno P., Muller Georges), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1329—1333 (франц.)

Ранее было показано, что при перегруппировке тиоколхицина (I) и изотиоколхицина (II) под действием $NaOCH_3$ получается колхициновая к-та (III) (РЖХим, 1956, 6929; 16213), а под влиянием $NaSCH_3$ I дает γ-лактам (IV), являющийся производным дигидрированного метилтиоизомера III (РЖХим, 1957, 66250). Теперь найдено, что рацемич. IV получается из I при действии $NaOCH_3$. Аналогичную перегруппировку претерпевают сульфоны (V) и (VI), получаемые соответственно из I и II. Из V получается лактам (VII), представляющий собой производное изомера III. Из VI получен метиловый эфир к-ты (VIII), изомерной III. Рассмотрены возможные механизмы различных случаев этой перегруппировки. Получение IV и VII свидетельствует о местонахождении карбонила в I и колхицине в положении 15. 2 *г* I и р-р CH_3ONa (из 400 *мг* Na и

IV VII VIII IX

40 *мл* CH_3OH) нагревали 3 часа. По охлаждении получили 170—200 *мг* кристаллизата. После хроматографии на Al_2O_3 выделили 7,5% от веса кристаллизата метилового эфира III и 10,6% IV, т. пл. 264—265°. К 160 *мг* IV в 20 *мл* тетрагидрофурана прибавляли смесь 20 *мл* спирта и 5 *мл* 10 н. NaOH и перемешивали 3 дня. После разбавления водой получили рацемат ароматич. γ-лактама (IX), выход 46%, т. пл. 290° (в блоке; из абс. сп.). К 130 *мг* IX в 50 *мл* абс. спирта прибавили никель Ренея с 1% Pd и кипятили 5 час., получили рацемич. детиометилированный γ-лактам, выход 66%, т. пл. 215° (в блоке; из CH_3OH). 1 *г* I растворили в 4 *мл* $CHCl_3$ и 6 *мл* диметилформамида. При —10° прибавили 10 *мл* 25%-ного р-ра надфталевой к-ты в эфире. Через 12 час. разбавили $CHCl_3$, нейтрализовали при 0° $NaHCO_3$, промывали водой и упарили. Из остатка после хроматографии на Al_2O_3 получен V, выход 29%, $[\alpha]^{20}D$ —327° ±5° (*с* 0,5%; хлф.). При обработке V в тех же условиях, что и I, получается VII, т. пл. 194—195°, $[\alpha]^{20}D$ + 150 (*с* 0,5%; хлф.), идентичный продукту, описанному ранее (РЖХим, 1957, 66250). 150 *мг* VI и р-р CH_3ONa (из 6 *мг* Na и 1,5 *мл* CH_3OH) кипятили 1,5 часа и выделенную к-ту метилировали CH_2N_2, после хроматографии получили 47 *мг* VIII, т. пл. 177,5—178,5°, $[\alpha]^{20}D$ —18° (*с* 0,5%, хлф.). Для V, VI, метилового эфира III и VIII приведены кривые ИК- и УФ-спектров. В. Киселёв

57576. **Распад производного тиоколхицина по Гофману. Фатерлаус, Фурленмейёр** (Régression d'un ammonium thiocolchicique avec élimination de l'azote. Vaterlaus Bruno P., Furlenmeier A. E.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1481—1483 (франц.)

При распаде по Гофману йодметилата N-диметилдезацетилтиоколхицина (I) отщепляется триметиламин.

Из безазотистого продукта $C_{21}H_{24}O_5S$ (II) после удаления CH_3S-группы получен метиловый эфир $C_{20}H_{22}O_5$ (III) и затем карбоновая к-та $C_{19}H_{20}O_5$ (IV). Предложены вероятные ф-лы строения и рассмотрен возможный механизм р-ции. Из 1 *г* дезацетилтиоколхицина, 75 *мл* CH_3OH, 10 *мл* CH_3J, 0,5 *г* Na_2CO_3 через 24 часа получают N-диметилдезацетилтиоколхицин (V) в смеси с монометиловым производным. V отделяют действием $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N, выход 58%, т. пл. 169—170° (разл.; из этилацетата), $[\alpha]D$ —150 ± 5 (*с* 0,5%; хлф.). I, выход 87%, т. пл. 201—203° (разл.). К 1 *г* I в 100 *мл* CH_3OH и 8 *мл* воды добавили 2,5 *г* Ag_2O. Тотчас начал отделяться $N(CH_3)_2$, через 4 часа при 40° при перемешивании получили II, выход 39%, т. пл. 159—160°, $[\alpha]D$ 0° (*с* 0,5%; хлф.). 100 *мг* II в 25 *мл* этилацетата гидрировали со скелетным Ni, получили III, выход 75%, т. пл. 152°. III омылен до IV, выход 65%, т. пл. 184°. Для IV приведены данные, а для II и III кривые УФ- и ИК-спектров. В. Киселев

57577. Аминоспирты. IV. Заметка о новом синтезе *dl-трео*-1-окси-1-фенил-2-аминопропана. Дрефаль, Крамер, Томас (Amnoalkohole. IV. Notiz über eine neue Synthese des *DL-threo*-1-hydroxy-1-phenyl-2-amino-propans. Drefahl Günther, Chramer Heinz, Thomas Walter), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 282—283 (нем.)

При взаимодействии 20 *г* пропенилбензола (I) в $(CH_3CO)_2O$ с 15 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) (3 часа, 0°) наряду с продуктами нитрования I получают *dl-трео*-1-ацетокси-1-фенил-2-нитропропан (II), выход 45—50%, т. кип. 167—168°/12 *мм*, при электролитич. восстановлении на Hg-катоде (0,07 *а/см*², 60°) в CH_3COOH + спирт + HCl (к-та) (Ber., 1943, 76, 466, 1216) превращается в хлоргидрат *dl-трео*-1-окси-1-фенил-2-аминопропана (*dl*-Ψ-норэфедрина) с общим выходом последнего 40—45%. Перегонка II (20 *мм*) или обработка его 5%-ным водноспирт. р-ром KOH дает β-нитропропенилбензол, выход 95%, т. пл. 64° (из петр. эф.). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 57567. Г. Воробьева

57578. Стереохимия коринантеина, дигидрокоринантеина и коринантеидина. Тамелен, Олдрич, Кац (Stereochemistry of corynantheine, dihydrocorynantheine and corynantheidine. Tamelen Eugene E. van, Aldrich Paul E., Katz Thomas J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6426—6430 (англ.)

Стереоспецифический синтез *dl*-коринантеана (I) и обсуждение ранее полученных данных позволило авторам установить $C_{(15)}$—$C_{(20)}$ *транс*-конфигурацию для коринантеина (II) и дигидрокоринантеина (III), в II $C_{(3)}$—$C_{(15)}$-*цис*. Для III конфигурация при $C_{(3)}$ еще не установлена. *dl-Транс*-6-этилциклогексен-3-ил-1-метилкетон (IV) получен по методу Бергмана и Резник (Bergmann E. D., Resnik C., J. Organ. Chem., 1952, 17, 1291). IV при восстановлении по методу Кижнера—Вольфа (модификация Хуан-Минлона) дает *dl-транс*-4,5-диэтилциклогексен (V), выход 69%, т. кип. 171—173°/730 *мм*, $n^{25}D$ 1,4562. При окислении V $KMnO_4$ получена *dl*-3,4-диэтиладипиновая к-та (VI), выход 53%, т. пл. 131,8—133,8°. VI при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ и последующем пиролизе дает *dl-транс*-3,4-диэтилциклопентанон (VII), т. кип. 202—208°; семикарбазон, т. пл. 208,5—209,5 (из сп.). Обработка 0,0207 моля VII 0,03232 моля $C_6H_5CO_3H$ (3 дня, 20°) дает лактон, который без выделения размыкают HBr-газом в этиловый эфир *трео*-5-бром-3,4-диэтилвалериановой к-ты (VIII), выход 45%, т. кип. 123—125°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4649. 302 *мг* VIII конденсируют с 604 *мг* триптамина (в диоксане, 24 часа кипячения, ток N_2), получают *dl-транс*-N-(β-3'-индолилэтил)-4,5-диэтилпиперидон-2 (IX), выход 48%, т. пл. 124,5—125° (из этилацетата-петр. эф.). 159 *мг* IX и 0,4 *мл* $POCl_3$ в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа. Продукт циклизации без выделения гидрируют над Pt (из 14 *мг* PtO_2) в спирте, получают хлоргидрат I, т. пл. 270° (разл.); I (основание), т. пл. 154—156° (из этилацетата-петр. эф.). ИК-спектр I идентичен ИК-спектру природного дигидрокоринантеана, но отличается от спектра природного коринантеидана. При нагревании резерпина (X) (2 часа, 70—80°) с HCl-к-той возвращено неизмененного X 65%, т. е. не наблюдалось изменения конфигурации при $C_{(3)}$. Л. Аксанова

57579. Стереохимическое родство алкалоидов иохимбинового типа. Уэнкерт, Робб, Бринджи (The stereochemical interrelationship of the yohimbine-type alkaloids. Wenkert Ernest, Robb Ernest W., Bringi N. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6570—6571 (англ.)

При дегидрировании резерпина Pd и малеиновой к-той (см. РЖХим, 1956, 32620) получено его тетрадегидропроизводное (I), выход 47%, т. пл. 194—198°. Гидрирование I в присутствии Pt в CH_3COOH привело к деметокситетрагидротетрадегидросоединению (II), выход 61%, т. пл. 188—189°, $[\alpha]D$ —40° ($CHCl_3$). II получен также при каталитич. гидрировании тетрадегидропроизводного дезерпидина. Из хлоргидрата апоиохимбиновой к-ты по р-ции Шмидта получен иохимбон-16 (III), т. пл. 256° (разл.), $[\alpha]D$ —86,1° (пиридин). Аналогично из апопроизводного 3-*эпи*-α-иохимбина получен кетон (IV), выход 17%, т. пл. 254—256°, $[\alpha]D$ + 85,0° (пиридин). ИК-спектры III и IV идентичны. Очевидно, $C_{(15)}$ является единственным центром асимметрии, общим для всех иохимбиновых алкалоидов. Л. Аксанова

57580. Изучение алкалоидов. XIX. Алкалоиды некоторых гавайских видов *Rauwolfia*. Строение сандвицина и его взаимоотношения с аймалином и аймалидином. Горман, Ньюсс, Дьерасси, Катни, Шейер (Alkaloid studies. XIX. Alkaloids of some hawaiian *Rauwolfia* species: the structure of sandwicine and its interconversion with ajmaline and ajmalidine. Gorman M., Neuss N., Djerassi C., Kutney J. P., Scheuer P. J.), Tetrahedron, 1957, **1**, № 4, 328—337 (англ.)

Установлен алкалоидный состав 3 гавайских видов *Rauwolfia*. По известному методу (РЖХим, 1956, 22512) из корней (2,55 *кг*) *R. degeneri* Sherff выделены (даны в-во и выход): аймалин (I), 0,6 *г*; серпентинин (II), 0,96 *г*; тетрафиллин (III), 0,255 *г*; тетрафиллицин (IV), 45 *мг*. Из корней (1,098 *кг*) *R. sandwicensis* A.DC. получены: II, 50 *мг*; III, 0,04%; IV, 12 *мг*; новые алкалоиды — сандвицин (V), $C_{20}H_{26}N_2O_2$, выход 1 *г*, $[\alpha]D$ + 171° (CH_3OH), +180° (хлф.), pK_a 8,5 (66%-ный $HCON(CH_3)_2$); дихлоргидрат, т. пл. 210—213° (из ацетона-

конц. HCl), $[\alpha]D$ +129° (CH_3OH); дийодгидрат, т. пл. 238—240° (из ацетона), $[\alpha]D$ + 84° (CH_3OH), и сандвиценсин (VI), $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3OH$, выход 40 *мг*, т. пл. 260—262° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +56° (CH_3OH). Из корней (249 *г*) *R. mauiensis*, sherff выделены: **II**, 25 *мг*; **IV**, 11 *мг*; V, 0,43 *г*; новый алкалоид мауиенсин (VII), $C_{20}H_{26}N_2O$, выход 30 *мг*, т. пл. 240—242° (из ацетона), $[\alpha]_{589}$ +184°, $[\alpha]_{325}$ + 1038° (CH_3OH). **V** и (по спектральным данным) **VI** и **VII** относятся к группе **I**. 0,15 *г* **V** при кипячении с метональным KOH (0,3 *г* в 25 *мл*; 8 час.) изомеризуются в изосандвицин, выход 0,12 *г*, $[\alpha]D$ + 99° (хлф.); дийодгидрат, т. пл. 242—245°, $[\alpha]D$ + 74° (CH_3OH). Восстановлением 0,3 *г* **V** в $NaBH_4$ (0,5 *г* в 10 *мл* 60%-ного спирта, ~ 12 час. при ~ 20°) получен дигидросандвицин (**VIII**), выход 0,24 *г*, т. пл. 210—212° (из ацетона), $[\alpha]D$ + 102° (хлф.); бромгидрат, т. пл. 250—255°. VIII (25 *мг* в 1 *мл* CH_3COOH) окисляется $(CH_3COO)_4Pb$ (40 *мг* в 5 *мл* CH_3COOH) до (**IX**), выход 20 *мг*, т. пл. 215—217° (из бзл.-CH_2Cl_2) $[\alpha]D$ −32° (хлф.), полученного ранее окислением дигидроаймалина. Таким образом **V** является эпимером **I** по $C_{(17)}$ (не исключено также, что и по $C_{(21)}$. Полученный восстановлением аймалидина (**X**) $NaBH_4$ (условия аналогичны восстановлению **V**) тетрагидроаймалидин оказался идентичен с **VIII**, что устанавливает для **X** строение 17-дегидроаймалина. Приведены кривые ИК-спектров **I** и **V** и УФ-спектров **VIII** и **IX** и данные УФ-спектров **V—IX**. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1958, 18099.

Л. Нейман

57581. Об алкалоидах ***Rauwolfia*****. Сообщение 30. Об алкалоидах из** ***Rauwilfia ligustrina*** **R. & S. Раугустин, новый резерпиноподобный алкалоид. Мюллер** (Über Rauwolfia — Alkaloide. 30 Mitteilung. Über die Alkaloide von *Rauwolfia ligustrina* R. & S. Raugustin, ein neues reserpinähnliches Alkaloid. Müller J. M.), Experientia, 1957, 13, № 12, 479—481 (нем.; рез. англ.)

Из корней *R. ligustrina* R. & S. с помощью фракционной экстракции, хроматографии и противоточного распределения выделен новый алкалоид раугустин (I); гидрат $C_{32}H_{38}O_9N_2 \cdot H_2O$, т. пл. 160—170° (разл.; в вакууме), $[\alpha]^{24}D$ −50° ±4° (*c* 0,609; хлф.); нитрат, т. пл. 262—263° (разл.; в вакууме); O-моноацетат, т. пл. 232—234° (разл.). Выделены также резерпилин (главный алкалоид, содержание 1%), резерпин (II) (0,085%),

тетрагидроальстонин, арицин, аймалицин, изорезерпилин, изорезерпинин, дезерпидин, псевдорезерпин (III), α-иохимбин, аймалин, сарпагин, серпентинин, серпентин и (в незначительных кол-вах) резциннамин, изорезерпин, ренoксидин (резерпин-N-оксид), раунесцин (IV), изораунесцин (V) и иохимбин. I является изомером III, на основании сравнительного изучения УФ- и ИК-спектров I (приведены цифровые данные), **II**, **III**, **IV** и **V** предложена ф-ла **I** с той же стереоконфигурацией, что у **II**. **I** не обладает седативно-гипнотич. действием. Сообщение 29 см. РЖХим, 1957, 77193.

Л. Нейман

57582. Исследование моделей алкалоидов ***Rauwolfia*****. II. 2-Замещенные производные индола, производные тетрагидрокарболина и гексадегидроиохимбана. Ногради** (Untersuchungen über *Rauwolfia*-Alkaloid-Modelle. II. 2-Substituierte Indole, Tetrahydrocarbolin- und Hexadehydro-yohimban-Derivate. Nógrádi Thomas), Monatsh. Chem., 1957, **88**, № 6, 1087—1094 (нем.)

4,25 *г* изованилина ацилируют 8 *г* 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$-COCl (I) в пиридине, выход 3′,4′,5′-триметоксибензоилизованилина (II) 92%, т. пл. 165—167° (из этилацетата); оксим II, выход 80,6%, т. пл. 148—149° (из сп.), 4,1 *г* оксима II в 100 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют 30 мин. (20°) над 1 *г* 10%-ного Pd/C, выход 3′,4′,5′-триметоксибензоилизованилиламина (III) 80,6%, т. пл. 101—103° (разл.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 234—235° (из C_4H_9OH). 0,55 *г* хлорангидрида индол-2-карбоновой к-ты (**IV**-к-та) в 5 *мл* $CHCl_3$ прибавляют к 1 *г* **III** в 10 *мл* $CHCl_3$ и 5 *мл* пиридина, смесь нагревают и через 12 час. (20°) получают 3′,4′,5′-триметоксибензоилизованилиламид **IV**, выход 61%, т. пл. 207—208° (из C_4H_9OH). Попытки восстановления последнего не дали положительного результата. 5,5 *г* хлорангидрида **IV** в 10 *мл* диоксана прибавляют по каплям при охлаждении в 50 *мл* конц. NH_4OH, через 1,5 часа получают амид **IV**, выход 87%, т. пл. 232—234° (из C_4H_9OH). 3,2 *г* амида **IV** в 70 *мл* тетрагидрофурана кипятят 4 часа с 1,8 *г* 85%-ного $LiAlH_4$, выход 2-аминометилиндола (**V**) 78%, т. пл. 69—71° (из CH_3OH-вода, 1 : 3); пикрат, т. разл. 220° (из CH_3OH). 0,85 *г* **V** и 2,27 *г* **II** в 30 *мл* диоксана гидрируют 1 час над 0,4 *г* 10%-ного Pd/C, выход 2-(3′-3″,4″,5″-триметоксибензоилокси)-4′-метоксибензил)-амино - метилиндола 0,2 *г*, т. пл. 167—169° (из CH_3OH). Аналогично из **V** и изованилина получают 2-(3′-окси-4′-метоксибензил)-аминометилиндол, выход 95,5%, т. пл. 181—183° (разл.; из сп.). 3,3 *г* ХГ триптамина и 4,6 *г* 3,4-$CH_3O(OH)C_6H_3CH_2COCOOH$ в 160 *мл* воды кипятят 15 час., выход ХГ 3-(3′-метокси-4′-оксибензил)-3,4,5,6-тетрагидро-4-карболина (**VI**) 78,5%, т. пл. 248—249° (разл.; из 1%-ной HCl); основание, т. пл. 195—196° (из сп.); пикрат, т. пл. 210—211° (из CH_3OH). 1,8 *г* **VI** в 90 *мл* 2%-ной CH_3COOH смешивают с 1,5 *мл* 40%-ного CH_2O, через 4 дня (20°) нагревают 5 час. (~ 100°), выход ХГ 17-метокси-18-окси-16,17,18,19,20,15-гексадегидроиохимбана (**VII**) 94%, т. пл. 254—256° (из 1%-ной HCl); основание, т. пл. 229—231° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 215° (разл.; из сп.); йодметилат, т. пл. 278° (разл.). **VI** ацилируют действием **I** в пиридине, хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 3-[3′-метокси-4′-(3″,4″,5″-триметоксибензоилокси)-бензил]-3,4,5,6-тетрагидро-4-карболин, выход 38,6%, т. пл. 190—194° (из CH_3OH). **VII** действием **I** превращают в 18-(3′,4′,5′-триметоксибензоил-**VII**) (**VIII**), выход 48%, т. пл. 235—237° (разл.; из диоксана-воды). Ацилирование **VII** $(C_2H_5CO)_2O$ приводит к 18-пропионил-**VII** (**IX**), выход 85,5%, т. пл. 189—190° (из водн. сп.); кристаллосольват с 1 молем CH_3OH, т. пл. 121° (разл.); ХГ, т. пл. 267—269° (разл.; из сп.). **VII**, **VIII** и **IX** обладают ~ 1/40 активности резерпина. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 54045.

Е. Цветков

57583. Структурная связь дельталина, дельфелина и ликоктонина. Кармак, Феррис, Гарвей, Магат, Мартин, Майо (The structural relationship of deltaline, delpheline and lycoctonine. Carmack Marvin, Ferris James P., Hervey John Jr, Magat Phyllis L., Martin Eric W., Majo Dana W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 497 (англ.)

Установлено, что дельталин, выделенный ранее из *Delphinium occidentale* (Couch J. F., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 684), является смесью двух в-в. За одним из них (I) сохранено название дельталин, другое — дельфоцин, свойства которого в статье не описаны. I, дельфелин (II) и ликоктонин выделены из *D. barbeyi* Huth. I $C_{17}H_{18}(-OCOCH_3)$ $(-OCH_2O)$ $(-OCH_3)_3$ $(>NCH_2CH_3)$ $(\equiv CCH_3)$ (OH), т. пл. 193,5—194°, $[\alpha]^{24}D$ −28,5° (CH_3OH). При действии на I $SOCl_2$ при 20° получен хлорацетил-II (III), т. пл. 173,3—173,5°, $[\alpha]^{24}D$ −40,7° (хлф.). При восстановлении III $LiAlH_4$ образуется II. При метилировании II CH_3J в присутствии гидрида Na получен O-метил-II, т. пл. 102,5 −103°, $[\alpha]^{24}D$ −6,3° (хлф.). Расщепление метилендиоксигруп-

ны горячей 10%-ной H_2SO_4 приводит к дезоксиликоктонину (Edwardc O. E., Marion L., Can. J. Chem., 1952, 30, 627). Все т-ры плавления определены в эвакуированном капилляре и исправлены. Н. Корецкая

57584. **Об алкалоидах из калебасс-кураре. XII. Превращение С-мавакурина в С-флуорокурин через С-алкалоид-Y. Фриц, Виланд, Беш. XIII. Превращение С-курарина-I в С-курарин-III. Фриц, Виланд** (Über die Alkaloide aus Calebassen-Curare. XII. Umwandlung von C-Mavacurin in C-Fluorocurin über das C-Alkaloid-Y. Fritz Helmut, Wieland Theodor, Besch Eugen. XIII. Umwandlung von C-Curarin-I in C-Curarin-III. Fritz Helmut, Wieland Theodor), Liebigs Ann. Chem., 1958, 611, № 1—3, 268—276, 277—279 (нем.)

XII. Хлорид С-мавакурина (I) окислен O_2 при взбалтывании при 25° 40 час. с PtO_2 в воде или 2%-ной CH_3COOH. Получена смесь 2 в-в: производного β-карболиния и С-алкалоида-Y (II) (РЖХим, 1955, 46023). Из 30 *мг* II, 5 *мл* абс. CH_3OH, наполовину насыщ. HCl (газом), после нагревания 1 час при 75° в запаянной трубке выделено 6,3 *мг* пикрата С-флуорокурина. Предложены новое название для II — С-профлуорокурин и ф-ла его строения. Приведены схема превращения I в II.

XIII. При нагревании С-курарин-I хлорида с конц. HCl при 60° 5 час. получен С-курарин-III, выделенный в виде β-антрахинонсульфоната, выход 7,6%. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 14675. Т. Платонова

57585. **Исследование четвертичных алкалоидов различных бразильских видов *Strychnos*. Сообщение XI. Алкалоиды *S. amazonica* Kruk. Применение метода противоточного распределения и электрофореза на колонке. Казинови** (Ricerche sugli alcaloidi quaternari delle *Strychnos* del Brasile. Nota XI. Gli alcaloidi della «*S. amazonica*» Kruk. Applicazione dei metodi di distribuzione in controcorrente e di elettroforesi su colonna. Casinovi Carlo Giulio), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 10, 1174—1184 (итал.)

Из 950 *г* коры *S. amazonica* Kruk. по известной методике (см. РЖХим, 1954, 43036) в виде хлоргидратов извлечено 2,5 *г* смеси алкалоидов, которая разделена противоточным распределением (метилэтилкетон-вода) и электрофорезом на целлюлозной колонке (2%-ная CH_3COOH, 800 *в*) в сочетании с ленточной хроматографией на ватмане 3ММ. В результате выделены мавакурин и следующие новые алкалоиды (даны название и *R* для этилацетата-пиридина-воды и для метилэтилкетона, насыщ. водой + 1% CH_3OH); α 5,80 и 7,29; γ, $C_{34}H_{45}N_3O_2Cl_2$, 2,70 и 4,16; δ, 2,28 и 2,59; ε 3,91 и 3,24. Алкалоиды δ и ε дают цветные р-ции с H_2SO_4, $Ce(SO_4)_2$, $H_2SO_4 + FeCl_3$ и HNO_3. Судя по УФ-спектру, алкалоиды α и γ обладают индольной структурой, подобной таковой криптокурина. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 54097. С. Завьялов

57586. **Воакамидин и воакристин, два новых алкалоида из *Voacanga africana* Stapf. Реннер** (Voacamidin und Voacristin, zwei neue Alkaloide aus *Voacanga africana* Stapf. Renner U.), Experientia, 1957, 13, № 12, 468—469 (нем.; рез. англ.)

Из коры и корней *V. africana* Stapf выделены 2 новых алкалоида. Воакамидин (I), $C_{45}H_{56}O_6N_4$, т. пл. 128—130° (разл.; из бзл.), $[\alpha]^{24}D$ −174,5° (хлф.); хлоргидрат, т. пл. 265—267° (разл.; из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{16,5}D$ −166,5° (CH_3OH); бромгидрат · 0,5 H_2O, т. пл. 265—266° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ −144° (CH_3OH); йодгидрат · 0,5 H_2O, т. пл. 263—264° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{26}D$ −142° (CH_3OH); ацетильное производное, бромгидрат, т. пл. 272—273° (разл.; из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −148,8° (CH_3OH). Воакристин (II), $C_{45}H_{58}O_8N_4$ или $C_{23}H_{30}O_4N_2$, т. пл. 112—114° (из 70%-ного CH_3OH); ацетильное производное $C_{51}H_{66}O_{10}N_4$ или $C_{25}H_{32}O_5N_2$, т. пл. 187—188° (из CH_3OH). I содержит 1 CH_3- и 3OCH_3-группы, а также (по спектральным данным) 5-метоксииндольную группировку и является изомером воакамина. Обработка I спирт. KOH и последующее нагревание в кислой среде при 80° приводят к продукту декарбоксилирования $C_{42}H_{52}O_4N_2$, т. пл. 239—240° (из водн. CH_3OH), содержащему лишь 1 OCH_3-группу. Приведены данные УФ- и ИК-спектров I и II. Л. Нейман

57587. **Абсолютная конфигурация конгидрина. Сихер, Тихий** (Absolute confiquration of conhydrine. Sicher J., Tichy M.), Chemistry and Industry, 1958, № 1, 16 (англ.)

Конгидрин (I) расщеплен до (−)-пипеколиновой к-ты, конфигурация которой соответствует конфигурации L-глутаминовой к-ты. Следовательно, асимметрич. атом C в пиперидиновом цикле в I имеет L-конфигурацию. В случае 1,2-диоксипроизводных можно установить конфигурацию по скорости окисления реактивами, расщепляющими α-гликоли, так как *трео*-эпимеры всегда реагируют быстрее, чем *эритро*-эпимеры. Это правило может быть применено и в случае 2-аминоспиртов (РЖХим, 1955, 34807). Скорость окисления HJO_4 двух рацемич. 2-(1-оксипропил)-пиперидинов (II): α, т. пл. 98—98,5°, и β, т. пл. 85,5—86°, была определена полярографически, и β-II реагировал в 15 раз

I

быстрее, чем α-II. Это показывает, что α-II, соответствующий природному I (Galinovsky, Mulley, Monatsh. Chem., 1948, 79, 426), должен иметь *эритро*-конфигурацию. Для подтверждения этого с α-II проведен следующий ряд р-ций, включающий двукратное расщепление по Гофману: α-II → десдиметилпсевдо-I, $(CH_3)_2N(CH_2)_4CHCH(O)C_2H_5$ (III), т. кип. 101°/17 *мм*, → $CH_2{=}CH(CH_2)_2CHCH(O)C_2H_5$ (IV), т. кип. 155—157, → $CH_2{=}CH(CH_2)_2CH(OH)CH(OH)C_2H_5$ (V), т. пл. 74,5—75,5°, → $C_4H_9CH(OH)CH(OH)C_2H_5$ (VI), т. пл. 94,5—95°. При этом происходит два вальденовских обращения: на стадиях α-II → III и IV → V; конфигурация октандиола-3,4 определена как указано выше для I, при чем установлено, что VI идентичен рацемату *эритро*-диолоктана-3,4, полученному окислением $KMnO_4$ *цис*-октена-3, приготовленного из октина-3; VI отличен от *трео*-диола. На основании этого следует считать, что пространственное строение I соответствует приводимым ф-лам. К. Уткина

57588. **Алкалоид *Dioscorea hispida*, Dennstedt. IV. Дальнейшие исследования лактонного цикла. Пиндер** (An alkaloid of *Dioscorea hispida*, Dennstedt. IV. Further investigation on the lactone ring. Pinder A. R.), Tetrahedron, 1957, 1, № 4, 301—309 (англ.)

Предложена новая структурная ф-ла для алкалоида диоскорина (I) на основании изучения восстановительного расщепления лактонного цикла I. Обсуждается механизм гофманского распада, стереохимия и биосинтез I. 2 *г* I при восстановлении 0,6 *г* $LiAlH_4$ в эфире (18 час., 20°) дают 1,7 *г* диоскоринола (II), не-

предельного гликоля, содержащего третичную НО-группу, т. кип. 155—160°/0,2 *мм*, 150°/0,05 *мм* (т-ра бани), $[\alpha]^{20}D$ +1,9° (*c* 6,2; хлф.); пикрат, т. пл. 159—160° (разл.; из CH_3OH); пикролонат, т. пл. 212° (разл.; из сп.). Озонирование 4 *г* II в 15 *мл* CH_3COOH (4 часа, 10°) приводит к образованию глиоксаля, что подтверждает наличие группировки $>C{=}CHCH_2OH$; глиоксаль выделен в виде *бис-п*-нитрофенилгидразона, выход 0,65 *г*, т. пл. 310—311° (разл.; из $C_6H_5NO_2$). II при гидрировании над 5%-ным Pd/C в спирте превращается в дигидродиоскоринол (III), т. кип. (т-ра бани) 160—165°/0,05 *мм*; пикрат, т. пл. 144° (из CH_3OH). Восстановление 2,6 *г* II Na в смеси 300 *мл* жидкого NH_3 и 15 *мл* спирта (1 час) приводит к дезоксидиоскоринолу (IV), выход 1,6 *г*, т. кип. (т-ра бани) 87—88°/0,04 *мм*, $[\alpha]^{24}D$ +23,0° (*c* 2,3; хлф.); йодметилат, т. пл. 191,5—192° (из ацетона); пикрат, т. пл. 112,5° (из CH_3OH), и III, выход 0,75 *г*. 2,55 *г* II при восстановлении над PtO_2 в 40 *мл* 1 н. HCl

I R + R' = —$OCOCH{=}C(CH_3)CH_2$—; II R = $CH_2C(CH_3){=}CHCH_2OH$, R' = OH; III R = $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, R' = OH; IV R = $CH_2C(CH_3){=}CHCH_3$, R' = OH; V R = $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, R' = OH; VII R = $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, R' = H.

(6 час.) дают 2,45 *г* дигидродезоксидиоскоринола (V), т. кип. (т-ра бани) 104—105°/0,15 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ +21,3° (*c* 2,35; хлф.); йодметилат, т. пл. 162° (из ацетона + петр. эф.); пикрат, т. пл. 107,5—108° (из CH_3OH). V получен также при гидрировании IV в аналогичных условиях. V не изменяется при нагревании с H_2CrO_4 в лед. CH_3COOH (2,5 часа, 65—70°) и с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина. При окислении IV $KMnO_4$ в 5%-ной H_2SO_4 образуется CH_2O и CH_3CHO, что указывает на присутствие группировки CH_3CH — в IV и N—CH_3. Озонолиз IV в лед. CH_3COOH (0—5°, 3 часа) также приводит к CH_3CHO. Дегидратацией 0,5 V с помощью $SOCl_2$ в эфире (45—50°, 30 мин.) получена смесь ангидрооснований (VI) с различным положением С—С-связи, выход VI 0,35 *г*, т. кип. 124°/18 *мм*, 128°/21 *мм*; пикрат, т. пл. 118° (из 50%-ного сп.). Гидрирование 0,35 *г* VI в лед. CH_3COOH над PtO_2 (12 час.) приводит к ангидротетрагидродезоксидиоскоринолу (VII), выход 0,35 *г*, т. кип. 135°/24—25 *мм*; пикрат, т. пл. 116° (из 50%-ного CH_3OH). Приведены ИК-спектры II, IV—VI. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 23161. Е. Цветков

57589. Стереохимия тропановых алкалоидов. XI. Окисление четырех эпимерных экгонинолов окисью серебра. Халмош, Ковач, Фодор (Stereochemistry of the tropane alkaloids. XI. Oxidation of four epimeric ecgoninols by silver oxide. Halmos M., Kovács Ö., Fodor G.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1699—1701 (англ.)

0,415 *г* хлоргидрата (ХГ) 2β-оксиметилтропанола-3β (I) в 12,5 *мл* 1 н. NaOH нагревают (~ 100°) 1,5 часа с свежеприготовленной Ag_2O (из 1,02 *г* $AgNO_3$), осадок отделяют, фильтрат подкисляют конц. HCl до pH 2 и упаривают, получают 42% ХГ экгонина (II), т. пл. 243—245° (из абс. сп. + эф.), $[\alpha]^{20}D$ −55,8° (*c* 1,95, вода), и I. Аналогично ХГ 2α-оксиметилтропанола-3β (III) дает 82% ХГ Ψ-экгонина (IV), т. пл. 234—236° (из абс. сп. + эф.), $[\alpha]^{20}D$ +20,9° (*c* 1,87; вода). При окислении ХГ 2β-оксиметилтропанола-3α (V) [т. пл. 258—260°, $[\alpha]^{20}D$ −12,88° (*c* 2,11, вода)] возвращено 43% V. ХГ 2α-оксиметилтропанола-3α (VI) не окисляется в аналогичных условиях, возвращено 93% VI, т. пл. 171—172°, $[\alpha]^{20}D$ 13,2° (вода). R_f для I, II, III, IV, V 0,49—0,07, 0,53, 0,05, 0,38 и 0,63 соответственно. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 60694. Е. Цветков

57590. О конфигурации и конформации афиллинового и оксоспартеиновых спиртов. Галиновский, Деркош, Несвадба, Мейндль, Орглер (Über die Konfiguration und Konstellation des Aphyllinalkohols und der Oxosparteinalkohole. Galinovsky F., Derkosch J., Nesvadba H., Meindl P., Orgler Kh.), Monatsh. Chem., 1957, **88**, № 5, 967—976 (нем.)

При гидролитич. расщеплении (ГР) лактамной группы афиллина (I) горячей конц. HCl образуется афиллиновая к-та (II), содержащая *цис*-хинолизидиновое кольцо. Оксоспартеин (III) в условиях ГР дает смесь в-в (IV), содержащую оксоспартеиновую к-ту с *транс*-расположением колец и, по-видимому, ее изомер. При восстановлении этилового эфира II (V) $LiAlH_4$ получен кристаллич. афиллиновый спирт (VI). Этиловый эфир IV (VII) при восстановлении $LiAlH_4$ дает жидкий изооксоспартеиновый спирт (VIII) и немного кристаллич. оксоспартеинового спирта (IX) с *цис*-конфигурацией хинолизидина. VI и IX бромированием и последующей циклизацией превращены в спартеин. В VIII заместители находятся в *транс*-положении, $HOCH_2$-группа экваториальна. Образование VIII объясняется тем, что уже при ГР лактамной группы III частично происходит изменение пространственного положения НООС-группы. ГР III требует бо́льшей затраты энергии по сравнению с I вследствие сильного экранирования лактамной группы III Н-атомами соседних CH_2- и CH-групп. На основании изучения хим. свойств и ИК-спектров показано, что в VI и IX заместители (CH_2OH-группа и α-пиперидил) находятся в *Э*-положении. К 1,96 *г* V в 100 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям 1 *г* $LiAlH_4$ в 80 *мл* эфира, кипятят 6 час., выход VI 86%, т. пл. 153—154° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{18}D$ +17,7° (*c* 9,58; абс. сп.). 0,7 *г* VI ацетилируют 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (8 час. 20°), неочищ. O,N-диацетил-VI нагревают 2 часа с 12 *мл* 2 н. спирт. KOH, выход N-ацетил-VI 0,64 *г*, т. пл. 160—161° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{18}D$ −28,92° (*c* 6,53; абс. сп.). 0,64 *г* N-ацетил-V восстанавливают $LiAlH_4$ до N-этил-V, выход 66%, т. пл. 108—109° (из ацетона-эф.). 0,5 *г* VI растворяют в разб. HBr, при 0° насыщают HBr (газ) и нагревают в запаянной трубке 15 час. при 100°, выход неочищ. дибромгидрата 1-бромметил-3-(2-пиперидил)-хинолизидина (X основание) 0,7 *г*, т. пл. 261—262° (из абс. сп.). X (т. пл. 55°) нагревают на водяной бане, получают бромгидрат VI. 3,4 *г* III в 30 *мл* конц. HCl нагревают 30 час. при 170—180°, получают 3,9 *г* хлоргидрата IV; последний при этерификации спирт. HCl дает VII, выход 80%, т. кип. 135—140°/0,02 *мм*; пикрат, т. пл. 278—280° (разл.). VII восстанавливают $LiAlH_4$, получают 0,24 *г* смеси 30—40% IX и 60—70% VIII, с. т. кип. 130—140°/0,02 *мм*. При растворении в ацетоне и обработке эфиром выпадает 0,9 *г* неочищ. IX, т. пл. 163—164° (из ацетона), $[\alpha]^{18}D$ −7,46° (*c* 5,9; абс. сп.). 0,1 *г* IX бромируют и циклизуют, хроматографированием на бумаге выделяют VI и основание неустановленного строения. Из маточного р-ра после отделения IX выделяют VIII в виде дипикрата, т. пл. 212—213° (разл.; из ацетона); VIII, т. кип. 130—140°/0,02 *мм*. 0,12 *г* VIII при бромировании дает 0,16 *г* в-ва $C_{15}H_{28}N_2Br_2 \cdot HBr$, т. пл. 174—176° (из абс. сп.); при попытке выделить основание получено стеклообразное в-во. Приведены кривые ИК-спектров VI, N-ацетил-VI, VIII и IX. Е. Цветков

57591. Фурохинолины. X. Синтез дигидроскиммианина. Ота, Мори (Furoquinolines. X. Synthesis of dihydroskimmianine. Ohta Tatsuo, Mori Yo), Pharmac. Bull., 1957, **5**, № 1, 87 (англ.) Исправление: там же, № 3, после стр. 287

Синтезирован дигидроскиммианин (I). 2,3-диметоксианилин конденсируют с диэтиловым эфиром 2-этоксиэтилмалоновой к-ты (кипячение 4,5 часа в $(C_6H_5)_2O$; при этом получают 2,3-дигидро-6,7-диметоксифуро-[3,2-c]-хинолин-4-(5H)-он (II) (т. пл. 221—222°). III нагреванием с $POCl_3$ (3 часа) переводят в

3-(2-хлорэтил)-2,4-дихлор-7,8-диметоксихинолин (III) (т. пл. 117—118°). При кипячении (3 часа) с лед. CH_3COOH III дает смесь (т. пл. 215—222°) 4-хлор-3-

I R = OCH_3; IV R = Cl; II

(2-хлорэтил)-7,8-диметоксикарбостирила и 4-хлор-2,3-дигидро-7,8-диметоксифуро-[2,3-b]-хинолина (IV) (см. РЖХим, 1958, 21603). При кипячении смеси с 10%-ным CH_3OH-NaOH-р-ром (2 часа) получают 2,3-дигидро-4,7,8-триметоксифуро-[2,3-b]-хинолин, т. пл. 165°, пикрат, т. пл. 184°, идентичный I, полученному из природного алкалоида. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 50371. В. Быховский

57592. **Синтетические исследования диктамнина, алкалоида *Skimmia repens*, Nakai. II. Синтез диктамнина. Сато, Ота** (Synthetic studies of dictamine, an alkaloid of *Skimmia repens*, Nakai. II. The synthesis of dictamnine. Sato Tadashi, Ohta Masaki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 7, 708—711 (англ.)

Диктамнин (I) синтезирован путем ряда р-ций из 2,4-дихлор-3-(2-хлорэтил)-хинолина (II), полученного ранее (РЖХим, 1956, 68358); заменяя в II Cl на OH-группу, получают смесь из 2-окси-3-(2-хлорэтил)-4-хлорхинолина (III) и 4-хлор-2,3-дигидрофуро-[2,3-b]-хинолина (IV). УФ-спектр III идентичен спектру 2-оксихинолина (V) в нейтр. и кислом р-рах. По УФ-спектру III в щел. р-ре идентичен **IV**. Отличие УФ-спектров IV от V можно объяснить существованием IV также в таутомерной форме 4-хлор-2-окси-3-винилхинолина. При нагревании IV с HBr (к-той) получают 2-окси-3-(2-бромэтил)-4-хлорхинолин (VI), УФ-спектр которого близок к **III**. Из IV действием Br_2 в среде CCl_4 получают пербромид IV (VII). Из IV обработкой CH_3ONa при нагревании до 100° получают 4-метокси-2,3-дигидрофуро-[2,3-b]-хинолин (**VIII**).

IV R = Cl; VIII R = OCH_3

Дегидрирование **IV** и **VII** Pd/C в кипящем $(C_6H_5)_2O$ до соответственного фурохинолина не удалось. Из IV с N-бромсукцинимидом получается 2- или 3-бром-4-хлор-2,3-дигидрофуро-[2,3-b]-хинолин (**IX**), из которого при нагревании с CH_3ONa получают I, идентичный природному. 40 *г* диэтил-(2-метоксиэтил)-малоната с 12 *г* $C_6H_5NH_2$ в 60 *г* $(C_6H_5)_2O$ кипятят 3 часа, выделяют 19 *г* 4-окси-2,3-дигидрофуро-[3,2-c]-хинолина, т. пл. 275° (разл.), который обрабатывают $POCl_3$, получают II. 17 *г* II в 100 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа, прибавляют 200 *мл* воды, выход III ($C_{11}H_9ONCl_2$) 15 *г*, т. пл. 190° (из водн. CH_3OH и CH_3COOH); при других условиях кристаллизации, отщепляя HCl, образуется циклич. IV, т. пл. 113°. IV может быть получен из 15 *г* неочищ. III с р-ром 5 *г* NaOH в 100 *мл* CH_3OH кипячением (2 часа), прибавлением 200 *мл* воды, выход IV 8 *г*. 0,1 *г* IV в 1,5 *мл* лед. CH_3COOH с 1 *мл* 48%-ного водн. р-ра HBr кипятят 15 мин., прибавляют воду, выделяют **VI**, т. пл. 190°. 0,4 *г* IV в 3 *мл* CH_3OH и 5 *мл* р-ра CH_3ONa (из 0,15 *г* Na) нагревают в запаянной трубке при 100° 3 часа, оставляют на 18 час., фильтрат сгущают до 3 *мл* в вакууме, прибавляют воды, выделяют **VIII**, т. пл. 92° (из водн. CH_3OH); пикрат, т. пл. 187° (из CH_3OH). К р-ру 0,3 *г* **IV** в 10 *мл* CCl_4 прибавляют 0,23 *г* Br_2 в 1 *мл* CCl_4, перемешивают ~20° 20 мин., через 1 час выделяют желтые кристаллы **VII**, т. пл. 122° (разл.; из CH_3OH осаждением водой). 1 *г* IV с 1 *г* N-бромсукцинимида и 0,1 *г* перекиси бензоила в 50 *мл* CCl_4 кипятят 45 мин., фильтрат сгущают до 15 *мл*, охлаждают, выделяют **IX**, т. пл. 120°. Если не отгонять CCl_4, то получается в-во (X), т. разл. 92°, которое при растворении в C_5H_5N и разбавлении водой переходит в **IX**. Перекристаллизация **IX** или **X** из разб. CH_3OH приводит к в-ву неизвестного строения, т. пл. 113°. К р-ру 0,15 *г* **IX** в 2 *мл* CH_3OH прибавляют 2,5 *мл* р-ра CH_3ONa, содержащего 0,075 *г* Na, нагревают в запаянной трубке при 100° 2 часа и оставляют на 18 час., фильтруют, отгоняют CH_3OH, осаждают водой, выделяют I, т. пл. 130—131° (из $C_{12}H_9O_2N$); пикрат, т. пл. 163°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 44702. К. Уткина

57593. **Флавотебаон. VI. Окисление безазотистых продуктов. Бентли, Ринг** (Flavothebaone. VI. Oxidation of nitrogenfree products. Bentley K. W., Ringe J. P.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 599—602 (англ.)

Окисление производных флавотебаона (I) CrO_3 ведет к образованию ароматич. кетонов, благодаря окислению соседней с вератроловым ядром метиленовой группы. Триметиловый эфир гексагидродесазаметина I окислен CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH (20 мин., 100°) с образованием 10-оксопроизводного, $C_{26}H_{28}O_6$, т. пл. 219—220° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ +174° (*c* 0,43; $CHCl_3$); диоксим, т. пл. 255° (из сп.). При окислении CrO_3 в-ва (II) выделено оксопроизводное (III), т. пл. 235° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +350° (*c* 0,94; $CHCl_3$); диоксим, т. пл. 261° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{23}D$ +436° (*c* 0,84; $CHCl_3$). Окисление II трифторнадуксусной к-той (IV) (трифторуксусный ангидрид и H_2O_2 в CH_2Cl_2) дало 11-ацетокси-12-этил-1,2,7,10-тетраметокси-6-оксо-5,6,12,13-тетрагидрохризофлуорен, т. пл. 232° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −231° (*c* 0,28; $CHCl_3$). При окислении CrO_3 в-ва (V) выделен (VI), т. пл. 193—194° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +219° (*c* 0,76; $CHCl_3$); муравьиный эфир, т. пл. 252° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +418° (*c* 0,44, $CHCl_3$). При окислении дигидросоединения-E (VII) (РЖХим, 1958, 43507) как CrO_3, так и IV получено дигидросоединение-E_1 (VIII), т.

II, III, V, VI; VII—IX

II R = CH_3CO, X = H_2; III R = CH_3CO, X = O; V R = OH, X = H_2; VI R = OH, X = O; VII — двойная связь, X = H_2; R′ = R = H; VIII — простая связь, X = H_2, R′ + R = O; IX — простая связь, X = O, R′ + R = O

пл. 193—194° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +248° (*c* 0,6; $CHCl_3$). Дальнейшее окисление VIII CrO_3 дало дигидросоединение-E_2 (IX), т. пл. 224° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +304° (*c* 0,6; $CHCl_3$); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 261° (из сп.-$CHCl_3$). Сообщение V см. РЖХим, 1958, 46923. Н. Корецкая

57594. **Получение дигидронорморфинона и дигидронормкодеинона. Богнар, Гаал** (Dihidronormorfinon és dihidronorkodeinon előállítása. Bognár Rezső, Gaál György D.), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 1, 9—14 (венг.)

Дигидроморфинон и дигидрокодеинон получают соответственно из морфина и кодеина, растворенных в 10-кратном кол-ве 1 н. HCl добавлением 10%-ного Pd/C в кол-ве 8% от исходного продукта и кипячением 3—5 час. в токе H_2. Этот метод применен для получения дигидронорморфинона (I) и дигидронорkодеинона (II). 10 *г* норморфина растворили в 120 *мл* 1,0 н. HCl и добавили 0,85 *г* сухого 10%-ного Pd/C. Смесь кипятили 3 часа в токе H_2. Получены

кристаллы хлоргидрата **I**, выход 3,55 *г*. После выпаривания под вакуумом маточного р-ра выделялось еще 2 *г* кристаллич. в-ва, имеющего после перекристаллизации из воды $[\alpha]^{23}D$ —127,80° (*с* 0,6; вода). Из хлоргидрата I действием NH_3 получили **I**, т. пл. 301—302°, оксим, т. пл. 306°. Метилированием I триметилфениламмонийхлоридом в присутствии металлич. Na при 117—118° получено в-во, идентичное **II**, образующемуся при каталитич. перегруппировке норкодеина и при деметилировании дигидрокодеинона цианбромидом. А. Хаусманн

57595. Синтез (±)-офиокарпина. Говиндачари, Раджадурай (Synthesis of (±)-ophiocarpine. Govindachari T. R., Rajadurai S.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 557—558 (англ.)

Синтезированы два рацемата строения (**I**) и показано, что по ИК-спектру один из них соответствует (—)-офиокарпину (**II**). Р-р 15 *г* меконин-α-карбоксихлорида в 30 *мл* C_6H_6 вводят по каплям при охлаждении в р-р 12,5 *г* 3,4-метилендиоксифенилэтиламина в 30 *мл* C_6H_6 и 75 *мл* 1 н. NaOH, перемешивают 3 часа и через 12 час. выделяют 10 *г* N-(3,4-метилендиоксифенилэтил)-меконин-α-карбоксиамида, т. пл. 148° (из CH_3OH). Дегидроноргидрастин (**III**) получен по Перкину; хлоргидрат, т. пл. 172° (из сп.-эф.). Р-р 1,5 *г* **III** в 80 *мл* CH_3COOH гидрируют над 0,1 *г* Pt (из PtO_2); выделяют норгидрастин (**IV**); хлоргидрат, т. пл. 220° (из сп.-эф.). В р-р 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира вводят по каплям р-р 3 *г* **IV** в 20 *мл* тетрагидрофурана, перемешивают 6 час., выдерживают ~ 12 час; выделяют 0,2 *г* (±)-офиокарпина-а (**V**), т пл. 252° (из хлф.-CH_3OH); ацетат, т. пл. 172—174° (петр. эф.). Из метанольного маточного р-ра **V** хроматографией на Al_2O_3 выделяют 0,8 *г* (±)-офиокарпина-б (**VI**), т. пл. 176°; ацетат, т. пл. 186° (CH_3OH) (ацетат **II** имеет т. пл. 165—167°). 20 *мг* **V** кипятят 3 часа с 8 н. HCl, выделяют дигидроберберин, т. пл. 168°. **VI** с HCl не реагирует, что указывает на *транс*-положение OH-группы при $C_{(13)}$ и H при $C_{(14)}$. В. Шибнев

57596. Синтезы протоберберииовых алкалоидов. Говиндачари, Раджадурай, Субраманьян, Висванатхан (Syntheses of protoberberine alkaloids. Govindachari T. R., Rajadurai S., Subramanian M., Viswanathan N.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2943—2945 (англ.)

Осуществлены синтезы O-метилкапауридина (**I**), (±)-тетрагидропальматина (**II**) и упрощен синтез (±)-офиокарпина (**III**). При взаимодействии α-карбоксилхлорида меконина (**IV**) с мецкалином получен амид $C_{22}H_{25}O_8N$, т. пл. 173—174° (из CH_3OH), циклизованный $POCl_3$ (5 час., 100°) в (**V**), т. пл. 204° (из CH_3OH-эф.). **V** восстановлен до (**VI**) с Pt из PtO_2 в

V, VI, VIII, X   II, III, VII, IX

II R = R‴ = H, R′ = R″ = OCH_3; **III** R = H, R′ + R″ = —OCH_2O—, R‴ = OH; **V** — двойная связь, R = R′ = R″ = OCH_3; **VI** — простая связь, R = R′ = R″ = OCH_3; **VII** R = R′ = R″ = OCH_3, R‴ = OH, **VIII** — простая связь, R = H, R′ = R″ = OCH_3; **IX** R = H; R′ = R″ = OCH_3, R‴ = OH; **X** — двойная связь, R = H, R′ + R″ = —OCH_2O—

лед. CH_3COOH. При действии на **VI** $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране-эфире получен (**VII**), т. пл. 183° (из CH_3OH-эф.). Из **VII** после обработки $SOCl_2$ (10 мин. кипения в сухом $CHCl_3$), последующего восстановления с Pt из PtO_2 и очистки хроматографированием на Al_2O_3 получен **I**, т. пл. 137—140° (из CH_3OH-эф.). **II**, т. пл. 147—148° (из эф.), получен по той же схеме: из **IV** и 3,4-диметоксифенилэтиламина получен амид, т. пл. 144—145° (из CH_3OH). Промежуточные продукты синтеза (**VIII**) и (**IX**) разделены на диастереоизомеры: (**VIIIа**), т. пл. 142—144° (из C_6H_6-петр. эф.); (**VIIIб**), хлоргидрат, т. пл. 204° (из сп.-эф.); (**IXа**), т. пл. 186° (из C_6H_6); (**IXб**), т. пл. 158° (из эф.-петр. эф.). **III** получен восстановлением (X) (см. пред. реф.) $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране-эфире в виде двух форм: (**IIIа**), т. пл. 252° (из $CHCl_3$-CH_3OH), и (**IIIб**), т. пл. 176° (из CH_3OH). Н. Корецкая

57597. Некоторые производные теофиллина, представляющие фармакологический интерес. Джани, Мольтени (Alcuni derivati della teofillina di interesse farmacologico. Giani M., Molteni L.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 12, 1016—1024 (итал.)

Для испытаний на все виды физиологич. активности, характерные для теофиллина (**I**), синтезирован ряд 7- и 8-замещ. производных **I**. К 0,1 моля I в 100 *мл* 4%-ного NaOH добавляют 0,11 моля ClCOOR в 100 *мл* спирта, быстро охлаждают до —10° и выдерживают 0,5 часа при —10°, получают R-эфиры теофиллинкарбоновой-7 к-ты (приведены R, т. пл. в °C): CH_3, 260—262 (из воды); C_2H_5, 139—141 (из воды); $ClCH_2CH_2$, 115—118 (из сп.); C_3H_7, 65 (из сп.); изо-C_3H_7, 153—154 (из воды); C_4H_9, 71—75 (из сп.). К 18 *г* I в 100 *мл* 4%-ного NaOH прибавляют 9,3 *г* $ClCH_2CONH_2$, кипятят 2 часа, выделяют теофиллин-7-ацетамид, выход 72%, т. пл. 280°. Аналогично с выходами 65 и 66% образуются теофиллин-7-диэтилацетамид, т. пл. 180—190°, и морфолид теофиллин-7-уксусной к-ты, т. пл. 186—187°. К 130 *г* морфолина в 300 *мл* эфира добавляют 109 *г* $ClCH_2COBr$ в 200 *мл* эфира, перемешивают 1 час при 20°, получают хлорацетилморфолид, выход 30 *г*, т. кип. 140°/4,5 *мм*. К кипящему р-ру 2,8 *г* 7-диэтиламинотеофиллина (II) в 10 *мл* воды прибавляют 2,4 *г* теофиллин-7-уксусной к-ты, выделяют теофиллин-7-ацетат **II**, выход 82%, т. пл. 131°. **II** дает также соответствующие соли с *n*-$(C_3H_7)_2NSO_2C_6H_4COOH$, 8-бром- и 8-хлортеофиллином в кипящей воде (приведены время кипячения в часах, выход в %, считая на **II**, т. пл. в °C): 1, 76, 234—236; 3, 76, 240; 15 мин., 81, 180 (разл.). 100 *г* 8-хлортеофиллина и 75 *г* Na_2SO_3 в 1 *л* воды нагревают 8 час. при 150° в автоклаве, получают Na-соль теофиллинсульфоновой-8 к-ты, выход 69%, белый порошок. Приведены $\lambda_{макс}$ УФ-спектров I и всех вышеописанных производных **I**. С. Завьялов

57598. Регенерация алкалоидов из их пикратов при помощи анионообменной смолы. Боббитт (Regeneration of alkaloids from their picrates with an anionexchange resin. Bobbitt James M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1729—1731 (англ.)

Через колонку с амберлитом IRA-400 (HCO_3) (I), предварительно промытую 100 *мл* 10%-ного водн. ацетона для удаления газа, пропускают 0,5 *г* пикрата в 100 *мл* 10%-ного водн. ацетона со скоростью 30—60 *мл/час*, промывают 100 *мл* р-рителя, из элюата выделяют алкалоид (A). Приведены: A, pK_b, т. пл. пикрата A в °C, выход A в %, т. пл. в °C, необходимое кол-во I в *г/мэкв*: цинхонидин, 5,8(10,03), 207—209, 95,9, 205—206, 5,4; цинхонин 5,85(9,92), 222—225, 96,9, 261—262, 5,8; кодеин, 6,05, 196—197, 100, 154—157, 5,1; морфин, 6,13, 164—167, 86,4, 249—253, 7,2; резерпин, 7,4, 180—183, 98,8, 256—258, 5,9; наркотин, 7,8, 174—176, 98, 176—178, 4,6; папаверин, 8,07, 186—189, 100, 148—150, 3,6. Приведены данные по влиянию скорости промывания колонки и конц-ии

воды в ацетоне на кол-во **I**. **I** получают промыванием 200 *г* амберлита IRA-400 (Cl) (**II**) 3—4 *л* 10%-ного $NaHCO_3$ до исчезновения Cl-ионов и 4—5 *л* дистилл. воды. I после использования регенерируют в II промыванием р-ром 50 *мл* конц. HCl в 200 *мл* ацетона. Е. Цветков

57599. **Исследования каротиноидных пигментов. II. Структура капсантина и капсорубина. Чолноки, Сабо, Саболч** (Vizgálatok a karotinoid-festékekről. II. A kapszantin és kapszorubin szerkezete. Cholnoky László, Szabó Dezső, Szabolcs József), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 2, 179—194 (венг.)

Для выяснения структуры капсантина (**I**) и капсорубина (II) синтезировали их сложные эфиры (приведены т-ры плавления °С соответствующих эфиров I и затем II): диацетат, 150, 180; дипропионат, 159, 162; дибутират, 123, 153; дивалерат, 120, 137; дикапронат, 114, 128; дикапринат, 109, 108; димиристат, 98, 88; дипальмитат, 95, 85; дистеарат, 92, 83, и определили в них содержание С и Н. Установлено, что правильная эмпирич. ф-ла **I** $C_{40}H_{56}O_3$, а II $C_{40}H_{56}O_4$. При исследовании свободного I оказалось, что содержание в нем С и Н зависит от условий его сушки. При проведении сушки свежекристаллизованного продукта при 120° и 0,1 *мм* рт. ст. 0,5 часа нашли, что продукт содержит С и Н в кол-ве соответствующем ф-ле $C_{40}H_{56}O_3$. При проведении сушки при т-ре ~20° над P_2O_5 при 0,1 *мм* рт. ст. получили значения С и Н, соответствующие ранее установленной ф-ле $C_{40}H_{58}O_3$. Аналогичные результаты получили и в случае свободного **II**. Это явление объясняется способностью I и II связывать р-ритель и влагу воздуха. Новая ф-ла I подтверждается следующими эксперим. данными. Его хромофор состоит из 10 связей С=С и карбонильной группы в сопряженном положении. Кроме хромофора, молекула должна содержать еще одну изолированную связь С=С, которая должна находиться на открытом конце молекулы. При каталитич. гидрировании (на Pt) к 1 молю I присоединяется 11 молей H_2. При окислении $KMnO_4$ получили смесь 1,1-диметилянтарной и диметилмалоновой к-т в кол-ве в 2 раза меньшем, чем в случае зеаксантина, следовательно, I может содержать только один четвертичный атом С. Новая ф-ла I требует дальнейшего подтверждения. Сделан обзор работ по выяснению ф-л **I** и **II**. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 29153. А. Хаусманн

57600. **Каталитические исследования. XVII. Самоокисление аскорбиновой кислоты в зависимости от температуры и начального рН. Чюреш, Петро** (Katalizátoros vizsgálatok. XVII. Aszkorbinsav autoxidációja a hõmérséklet és kiindulási pH függvényében. Csürös Zoltán, Petró József), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 1, 43—60 (венг.)

Изучали влияние т-ры на присоединение кислорода (ПК) к аскорбиновой к-те (I). При рН < 3 с повышением т-ры ПК увеличивается сильнее, чем в нейтр. среде при рН 4—8 или в щел. среде (рН > 8). При рН 0,4 (подкисляли HCl) при 60° присоединяется в 5 раз больше O_2, чем при 30° в области рН от 4—8 до рН > 8. С увеличением т-ры от 30 до 60° ПК растет всего на 20—30%. В щел. среде ПК происходит быстрее; равновесие устанавливается за 1—2 часа. В кислой среде за 3 часа равновесия не наступает. При рН 4—6 при 40° и выше увеличения рН в результате р-ции не наблюдалось, при 50° и выше во всех случаях исходный рН падает. Наибольшее ПК наблюдали при 90°. Наблюдались 3 максимума ПК при рН 0,5, 5,2 и 11,2. Миним. ПК происходит при рН 0,1. Оказалось, что восстановительная способность в кислой среде при т-ре < 50° больше, а при т-ре > 50° меньше, чем можно было бы ожидать на основании ПК, так как при т-ре < 50° наряду с р-цией окисления с значительной скоростью протекает процесс неокислительного разложения молекулы **I**. С повышением т-ры окисление ускоряется в большей мере, чем этот побочный процесс, система поглощает O_2 больше рассчитанного кол-ва, при этом образуются продукты с меньшим мол. весом. При рН 5—7 уменьшение восстановительной способности до 60° соответствует ожидаемому, если I окисляется в дегидро-I. В щел. среде ПК значительно больше, чем можно было бы ожидать на основании восстановительной способности, и эта разница тем значительнее, чем выше т-ра и чем больше избыток щелочи. При изучении обратимости при постоянной т-ре в зависимости от исходного рН оказалось, что зона обратимости находится при рН 3—5. С увеличением т-ры зона сужается до рН 4—5. Суммарная константа скорости разложения I в зависимости от рН до 60° проходит через 3, а выше 60° через 2 максимума. С ростом т-ры скорость р-ции значительно растет. Р-ция окисления катализируется и к-тами, и основаниями. Сообщение XVI см. РЖХим, 1958, 18120. А. Хаусманн

57601. **Изучение витамина B_1 и родственных веществ. Сообщение XCI. N-(1-метил-2-тиоциан-4-оксибутенил- 1)-N-[(2-метил-4 -амино-5- пиримидинил)-метил]-формамид (цианотиамин) и его производные (1). Йонэмото** (Yonemoto Haruo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1124—1127 (японск.; рез. англ.)

При действии BrCN на Na-соли тиоловых форм тиамина (I), гомотиамина и О-бензоилтиамина получают N-(1-метил-2-тиоциан-4-оксибутен-1-ил)-N-[2-метил-4 -амино-5- пиримидинил)- метил]- формамид (цианотиамин) (II), N-(1-метил-2-тиоциан-4-оксибутен-1-ил)-N-[(2-этил -4-амино-5- пиримидинил)-метил]-формамид (III) и N-(1-метил-2-тиоциан-4-бензоил-1-бутенил)-N-[(2-метил-4-амино-5-пиримидинил)- метил]-формамид (IV). В результате 1-часового гидролиза II при 80° 5%-ной HCl образуется 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин, HCOOH и 2-имино-3[(2-метил-4-амино-5 -пиримидинил)-метил]- 4-метил-5 -оксиэтилтиазол (V). При восстановлении II Zn в 10%-ной HCl образуется тиамин, а при щел. гидролизе — в-во с т. пл. 136°. К р-ру BrCN (из 27 *г* Br_2 и 13,5 *г* KCN в 190 *мл* воды) добавляют I (из 50 *г* хлоргидрата тиамина), оставляют на 1 час и фильтруют. Из фильтрата после упаривания получают 41 *г* дигидрата II, т. пл. 80°, **II**, т. пл. 149° (из сп.). Также получают **IV**, т. пл. 110° (из разб. сп.), и III (р-цию проводят 3 часа при 0°), т. пл. 124° (из воды). Приведены кривые ИК- и УФ-спектров II и V. Сообщение XC см. РЖХим, 1958, 50511. Н. Швецов

57602. **Изучение витамина B_1 и родственных веществ. Сообщение XCII. N-(1-метил-2-тиоциан-4-окси-1- бутенил)-N-[(2-метил- 4-амино-5- пиримидинил)-метил]-формамид (цианотиамин) и его производные (2). Йонэмото** (Yonemoto Haruo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1128—1132 (японск.; рез. англ.)

Доказывается, что при щел. гидролизе цианотиамина (I) (см. пред. реф.) получается N-[1-(2-тиациклобутилиден)- этил]-N-[(2-метил-4-амино- 5-пиримидинил)-метил]-формамид (II). В результате гидролиза II HCl-к-той получают 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин (III), HCOOH и 2-ацетилтиациклобутан

(IV). Восстановление последнего приводит к образованию 2-(1-оксиэтил)-тиациклобутана (V), который синтезируют из 3,5-дихлорпентанона-2 (VI). При

NH_2, CH_3, N, N — CH_2—N(R)—C(=C)—SO_2; CH_3, CH_2—CH_2 VII R=CHO VIII R=H

окислении II H_2O_2 и $KMnO_4$ образуются сульфоны (VII и VIII). Из I получают II при гидролизе водн. Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ (10 мин. при 60°). Из 3,5 *г* дисульфида O,O′-дифенилметансульфонилтиамина в результате гидролиза 10%-ным NaOH при 100° получают 1 *г* II. 1 *г* бензилдисульфида тиамина в 10 *мл* пиридина при —10° обрабатывают 0,5 *г* $C_6H_5CH_2SO_2Cl$, оставляют на 2 часа при 0° и добавляют 15 *мл* конц. HCl, 50 *мл* воды. Бензилдисульфид О-фенилметансульфонилтиамина выделяют хроматографированием на бумаге (в CH_3COOH + *н*-C_4H_9OH + вода, 1 : 4 : 5, R_f 0,75) и нагревают 1 час с 2 *мл* 10%-ного NaOH в 5 *мл* спирта, получают 0,2 *г* II. Из 0,5 *г* хлоргидрата хлорида N-[(2-метил-4-амино-5-пиримидинил)-метил]-4-метил-5-хлорэтилтиазолиния при гидролизе 0,3 *мл* 10%-ного NaOH в 3 *мл* воды (20°) получают 0,1 *г* II. К р-ру 4 *г* II в 20 *мл* CH_3COOH добавляют 4,2 *г* 30%-ной H_2O_2 и оставляют на 48 час. при 0° и на 12 час. при 20°. Получают 3,5 *г* VII, т. пл. 132° (из воды). Р-р 5 *г* II в 150 *мл* воды, 5 *мл* 10%-ной HCl обрабатывают 4 *г* $KMnO_4$ в 150 *мл* воды. Получают 1,2 *г* VIII, т. пл. 183° (разл.; из воды). Из 20 *г* II после 1-часового гидролиза 200 *мл* 5%-ной HCl (80°) получают HCOOH, III и 1 *г* IV, т. кип. 77°/30 *мм*, 49°/7 *мм*. При аналогичном гидролизе 20 *г* II и восстановлении продукта р-ции 0,5 *г* $NaBH_4$ в 10 *мл* CH_3OH (12 час.) получают V, т. кип. 97°/22 *мм*. К 60 *г* VI в 180 *мл* CH_3OH добавляют 8 *г* $NaBH_4$ в 80 *мл* CH_3OH и через 12 час. разлагают CH_3COOH. Получают 50 *г* 3,5-дихлорпентанола-2 (IX), т. кип. 110,5°/32 *мм*. К 120 *мл* р-ра K_2S в воде-CH_3OH (получают из 15 *г* KOH) за 30 мин. добавляют 30 *г* IX и кипятят 1,5 часа. Получают 12 *г* V. Приведены кривые УФ-спектров II и V, ИК-спектров II, IV и V, $\lambda_{макс}$ VII и VIII. Н. Швецов

57603. Синтез 6-этил-7-метил-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазина и 6-метил-7-этил-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазина. Ламбуй (The synthesis of 6-ethyl-7-methyl-9(1′-D-ribityl)-isoalloxazine and 6-methyl-7-ehtyl-9-(1′-D-ribityl)-isoalloxazine. Lambooy John P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 110—113 (англ.)

Синтезированы гомологи рибофлавина: 6-этил-7-метил-(I), 6-метил-7-этил-(II), 6,7-диэтил-(III) и 6-этил-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазин (IV). I, II и III получены из соответствующих N-(D-рибитил)-2-арилазо-4,5-диалкиланилинов по описанному методу (РЖХим, 1956, 25813) с выходами 58—59%, 52—60%, 54—60% соответственно. IV получен по схеме: 2-нитро-4-этиланилин → 2-нитро-4-этилхлорбензол (V) (74—82%) → N-(D-рибитил)-2-нитро-4-этиланилин (VI) (12—15%) → восстановление VI и конденсация продукта с аллоксаном → IV (60—68%). Полученные в-ва имеют т. пл. в °С (разл.): I, 277—279; II, 282—284; III, 278—282; IV, 288—289; *R* (H_2O-бутанол-1-CH_3COOH, 5 : 4 : 1): I, 0,51, II, 0,48, II, 0,62, IV, 0,50. рибофлавин, 0,35. Приведены данные об УФ-спектрах этих в-в. Охарактеризованы промежуточные продукты. V, т. кип. 133—135°/10 *мм*, 151—153°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5456; VI, т. пл. 134—136° (из CH_3OH); 3-метил-4-этиланилин, т. кип. 110°/10 *мм*, 123°/20 *мм*; 3-метил-4-этилацетанилид, т. пл. 91—92°; 4-этил-5-метил-2-нитроацетанилид, т. пл. 104—105°; 2-нитро-4-этил-5-метиланилин (VII), т. пл. 91°; 3-этил-4-метилнитробензол (VIII), т. кип. 130—131°/10 *мм*; 3-этил-4-метиланилин (IX), т. кип. 107—108°/10 *мм*; 3-этил-4-метилацетанилид, т. пл. 89—90°; 3,4-диэтиланилин, т. кип. 131°/18 *мм*, 133°/19 *мм*, 135°/20 *мм*; N-(D-рибозил)-3-метил-4-этиланилин (X), т. пл. 123—124°; N-(D-рибозил)-3-этил-4-метиланилин, т. пл. 134—135°; N-(D-рибозил-3,4-диэтиланилин, т. пл. 126—127°; N-(D-рибитил)-3-метил-4-этиланилин (XI), т. пл. 109—110°, хлоргидрат, т. пл. 120—124°; N-(D-рибитил)-2-фенилазо-4-этил-5-метиланилин, т. пл. 158—163°; N-(D-рибитил)-2-фенилазо-4-метил-5-этиланилин, т. пл. 102—108°; N-(D-рибитил)-2-*n*-толилазо-4,5-диэтиланилин (XII), т. пл. 145—146° (из 90%-ного CH_3OH); N-(D-рибозил-2-нитро-4-этил-5-метиланилин (XIII), т. пл. 184—185° (разл.; из сп.); N-(D-рибозил)-2-нитро-4,5-диэтиланилин (XIV), т. пл. 179—181°. Попытка получить I и III из XIII и XIV путем восстановления последних и конденсации продуктов с аллоксаном не дала результатов вследствие низких выходов. Описаны изменения и улучшения синтеза некоторых промежуточных в-в. VIII получен из VII диазотированием и действием фосфористой к-ты, экстракцией эфиром; VIII гидрировали до IX на PtO_2, выход 96%; X гидрировали до XI на Pd/C вместо скелетного Ni, выход 80—99%; XII получен по методу, описанному для аналогичного производного 4,5-диметилбензола (Tishler M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1487). В. Векслер

57604. Изучение антибиотиков и родственных соединений. VI. Конфигурация изомерных О-метилфенилсеринов и новый путь синтеза хлорамфеникола. Суами, Умэдзава (Studies on antibiotics and related substances. VI. Configurations of isomeric O-methylphenylserines and a new route for the synthesis of chloramphenicol. Suami Tetsuo, Umezawa Sumio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 537—542 (англ.)

Из смеси диастереомерных О-метилфенилсеринов (I) (Carter H. E., Van Loon E. J., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1077) выделен *трео*-изомер, строение которого доказано превращением в DL-трео-2-амино-1-*n*-нитрофенилпропандиол-1,3 (*трео*-II) и затем в DL-хлорамфеникол (III). Аналогично строение *эритро*-I доказано переводом его в *эритро*-II. 37 *г* α-бром-β-метокси-β-фенилпропионовой к-ты (Van Loon E. J., Carter H. E., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 2555) нагревают с 500 *мл* конц. NH_4OH в автоклаве (6 час., 90—100°). Через ~ 12 час. фильтрат упаривают в вакууме и остаток обрабатывают ацетоном, выход I 97%, т. пл. 215—219° (разл.). К 26 *г* I в 150 *мл* 83%-ной HCOOH при 45° прибавляют 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают 15 мин. при 70—80° и через 3 часа (~ 20°) выпаривают в вакууме. Выход N-формил-*трео*-I 16%, т. пл. 161—162° (из водн. CH_3COOH и из воды); при его нагревании с 20%-ной HCl (115—120°, 4 часа) образуется 2-фенилнафталин, выход 87,5%, т. пл. 101—102° (из CH_3OH). 3,5 *г* N-формил-*трео*-I кипятят с 40 *мл* 1 н. HCl (1 час) и р-р упаривают при pH 6,5. Прибавлением спирта осаждают *трео*-I, выход 89,3%, т. пл. 218—220° (из водн. сп.). N-бензоил-*трео*-I, выход 78,1%, т. пл. 168—169° (из CH_3OH). Хлоргидрат этилового эфира *трео*-I 97,7%, т. пл. 158—160° (из абс. сп.-эф.); обработкой его в спирте безводн. NH_3 получают этиловый эфир *трео*-I, выход 61,2%, масло. 5 *г* последнего в 50 *мл* абс. спирта гидрируют над 10 *г* скелетного Ni при 50—55° и начальном давл. 120 *ат* (5 час.), фильтрат выпаривают в вакууме и остаток нагревают 2 часа с 125 *мл* 0,1 н. NaOH и экстракцией этилацетатом выделяют DL-*трео*-2-амино-1-метокси-1-фенилпропанол-3 (*трео*-IV), выход 41,9%, т. пл. 28—32°; хлоргидрат, т. пл. 168—169° (из

сп.-эф.). N,O-дибензоил-DL-*трео*-2-амино-1-метокси-1-фенилпропанол-3, выход 92,9%, т. пл. 139—140° (из CH_3OH). 0,2 *г трео*-IV в 2 *мл* эфира перемешивают с 0,8 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход N-ацетил-DL-*трео*-2-амино-1-метокси-1-фенилпропанола-3 81%, т. пл. 184—185° (из воды). 0,8 *г* IV нагревают с 6 *г* $(CH_3CO)_2O$ 1 час при 100° и упаривают в вакууме, выход N,O-диацетил-DL-*трео*- 2-амино-1- метокси-1- фенилпропанола-3 (*трео*-V) 85,5%, т. пл. 120—121,5° (из ацетона). 1,3 *г трео*-V нитруют при 0° 5 *мл* смеси конц. HNO_3 (*d* 1,38) и конц. H_2SO_4 (1:1) и выливают на лед. Экстракцией этилацетатом выделяют N,O-диацетил-DL-*трео*-2-амино -1-метокси-1-*n*- нитрофенилпропанол-3 (*трео*-VI), выход 92,2%, т. пл. 80—82°. 1,4 *г трео*-VI нагревают 1 час при 100° с 10 *мл* 10%-ной HCl, экстрагируют эфиром и упаривают в вакууме, выход хлоргидрата DL-*трео*-2-амино-1-метокси-1-*n*-нитрофенилпропанола-3 (VII) 92,5%, т. пл. 235—237° (разл.; из разб. HCl). 1,1 *г* VII и 12 *мл* 25%-ной HCl нагревают 4 часа в запаянной трубке при 125—130° и выпаривают в вакууме. Остаток растворяют в 3 *мл* воды, подщелачивают 10%-ным NaOH до pH 10 и экстрагируют этилацетатом выделяют *трео*-II, выход 35,5%, т. пл. 139—140° (из воды). Действием $CHCl_2COOCH_3$ *трео*-II превращен в III, т. пл. 149—150°; антибактериальная активность III составляет 49,7% от активности природного изомера (на *Escherichia coli*). Аналогичным образом из DL-*эритро*-I (т. пл. 251—253°) последовательно получают N-формил-*эритро*-I, выход 70%, т. пл. 149—150° (из воды); хлоргидрат этилового эфира *эритро*-I, выход 97,7%, т. пл. 179—181° (разл.; из эф.-абс. сп.); этиловый эфир *эритро*-I, выход 89,3%; *эритро*-IV, выход 32,4%, масло; хлоргидрат, т. пл. 181—182° (из CH_3OH-эф.); N,O-дибензоил-*эритро*-IV, выход 69,8%, т. пл. 160—161° (из CH_3OH), N-ацетил-*эритро*-IV, выход 77,5%, т. пл. 116—118° (из этилацетата); *эритро*-V, выход ~100%, т. пл. 77—80°; *эритро*-VI, выход ~100%, т. пл. 150—151° (из сп.); *эритро*-VII, выход 75,2%, т. пл. 233—234° (разл.); *эритро*-II; хлоргидрат, выход 30,3%, т. пл. 200—210° (из CH_3OH). Сообщение V см. РЖХим, 1958, 39794. С. Аваева

57605. **Хлорамфеникол. 2,4,8-замещенные 1-аза-3,7-диоксабицикло-[3,3,0]-октаны. Эджертон, Фишер,** Мёрш (Chloramphenicol. 2,4,8-substituted-1-aza-3,7-dioxabicyclo [3.3.0] octanes. Edgerton William H., Fisher James R., Moersch George W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6487—6490 (англ.)

Побочный продукт, полученный ранее (РЖХим, 1955, 3721) при р-ции C_6H_5CHO с L-*трео*-2-амино-1-(*n*-аминофенил)-пропандиолом-1,3 (I), является L-*трео*-1-(*n*- бензилиденаминофенил)-2,8 -дифенил-1- аза-3,7-диоксабицикло-[3,3,0]-октаном (II). Синтезирован ряд 2,4,8-замещенных 1-аза-3,7-диоксабицикло-[3,3,0]-октанов (III) и их изомеров (IIIa); существование последних обусловлено, по-видимому, *цис-транс*-изомерией бицикл. системы в положениях 2 и 8. 1 моль аминоспирта и ≥2 молей альдегида в C_6H_6 кипятят 10—15 час. с отгонкой воды, р-ритель удаляют, III кристаллизуют из водн. спирта. Через р-р III в неполярном р-рителе пропускают HCl-газ, полученный осадок встряхивают со смесью эфир + р-р $NaHCO_3$, IIIa кристаллизуют из ацетона, спирта или изооктана. Приведены R, R′, R″, конфигурация III, выход III в %, т. пл. III в °C, $[\alpha]^{26}D$/конц-ия в % в этилацетате, в скобках приведены аналогичные данные для IIIa: *n*-$C_6H_5CH{=}NC_6H_4$, H, C_6H_5, L-*трео* (II), 83, 155, —34,6/4 (45, 178, +51/1,7); *n*-$NO_2C_6H_4$, H, C_6H_5, L-*трео* (IV), 57, 97, —45,3/4 (25, 118, +28, 2,4); C_6H_5, H, C_6H_5, L-*трео* (V), 77, 77, —42,8/4 (16, 123 +23,8/4); C_6H_5, H, C_6H_5 D-*трео*, 76, 75, +45/2 (39, 123, —24/2); H, C_2H_5, C_6H_5, DL-*эритро*, 57, 67, —, (85, 55, —); *n*-$NO_2C_6H_4$, H, C_6H_5, L-*трео*, 78, 122, —, (46, 112, —); *n*-$NO_2C_6H_4$, H, H, L-*трео*, 98, 78, —38,5/2; C_6H_5, H, C_6H_{13}, D-*трео*, 85, т. кип. 198—204°/1,5 *мм*, —21,1/2; *n*-$NO_2C_6H_4$, H, C_6H_5, D-*трео*, 91, 95, +45/2 (18, 119, —28,8/2); *n*-$NO_2C_6H_4$, H, C_6H_5, DL-*трео*, 74, 113, — (24, 166, —); *n*-$NO_2C_6H_4$, H, H, D-*трео*, 99, 79, +37,5/2; C_6H_5, H, H, D-*трео*, 79, т. кип. 138°/3,3 *мм*, +20,5/2; C_6H_5, H, *n*-$NO_2C_6H_4$, D-*трео*, 87, 157, +58/1,65; C_6H_5, H, *n*-$CH_3OC_6H_4$, D-*трео*, 81, 131, +57,3/2; *n*-$NO_2C_6H_4$, H, *n*-$CH_3OC_6H_4$, D-*трео*, 18, 89, +53/2; *n*-$NO_2C_6H_4$, H, *n*-$NO_2C_6H_4$, D-*трео*, 8, 152, —46/0,5; *n*-$NO_2C_6H_4$, H, H и *n*-$CH_3OC_6H_4$, L-*трео*, 89, 112, 0/2; *n*-$NO_2C_6H_4$, H, *n*-$CH_3OC_6H_4$ и C_6H_5, L-*трео*, —, 98, —; *n*-$NO_2C_6H_4$, H, *изо*-C_3H_7 и *n*-$NO_2C_6H_4$, L-*трео*, —, 148, +29,2/1,2. 0,1 моля IV в 300 *мл* спирта гидрируют над PtO_2 до поглощения 0,3 моля H_2, выделяют 4 *г* II и 39% III (R = *n*-$NH_2C_6H_4$, R′ = H, R″ = C_6H_5, L-*трео*), т. пл. 92—93° (из изооктана); последний при взаимодействии с C_6H_5CHO в *изо*-C_3H_7OH (кипячение, 1 час) дает II, выход 88%. Гидрирование 13,4 *г* II в 75 *мл* спирта над 5%-ным Pd/C (3 *ат*, 40°, 20 час.) и последующая обработка HCl-газом приводит к дихлоргидрату L-*трео*-1-(*n*- бензиламинофенил)-2- дибензиламинопропандиола-1,3 $C_{30}H_{32}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot 0{,}5H_2O$ (VI), выход неочищ. VI 34%, т. пл. 115° (разл.). В аналогичных условиях V дает L-*трео*-2-амино-1-фенилпропандиол-1,3, выход 5,2 *г* (из 17,2 *г* V), т. пл. 100—111°. 42,2 *г* L-*трео*-2-амино-1)-(*n*-нитрофенил)-пропандиола-1,3 и 25,3 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в 100 *мл* спирта кипятят 4 часа, добавляют 26 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, 21,6 *г* Na_2CO_3 и 50 *мл* воды, смесь кипятят 20 час., выход L-*трео*-1-(*n*-нитрофенил)-2-дибензиламинопропандиола-1,3 (VII) 44%, т. пл. 158—159°. Гидрирование VII в спирте над PtO_2 (3 *ат*, 15 мин.) приводит к L-*трео*-1-(*n*-аминофенил)-2-дибензиламинопропандиолу-1,3 (VIII), выход 74%, т. пл. 142—143° (оба из *изо*-C_3H_7OH). При кипячении в спирте (3 часа) с C_6H_5CHO VIII дает L-*трео*-1-(*n*-бензилиденаминофенил) - 2 - дибензиламинопропандиол-1,3, выход 79%, т. пл. 136—137°, который гидрированием и действием HCl-газа переводят в VI, т. пл. 120—122° (разл.) Е. Цветков

57606. **Химия и частичная структура боттромицина. IV. Вайсвисс, Хувен** (The chemistry and partial structure of bottromycin. IV. Waisvisz J. M., Hoeven M. G. van der), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 383—385 (англ.)

Мягкий гидролиз антибиотика боттромицина (I) из *Streptomyces bottropensis* (403 *мг* I, 25 *мл* ацетона, 25 *мл* 0,1 н. NaOH, 2,5 часа в холодильнике) дает биологически неактивное соединение $C_{37}H_{25}N_7O_7S$ (II), т. пл. 185—186° (из ацетона), 185,5—187° (из этилацетата); моногидрат, т. пл. 195—196°. Гидролиз II (3 *мг* II, 1 *мл* конц. HCl, 72 часа, 110°) приводит к тем же 7 положительным на нингидрины соединениям, которые были получены при аналогичном процессе с I, что доказано методом хроматографии на бумаге в системе 1-бутанол — CH_3COOH — вода (100:12:100). При этерификации II 0,1 н. р-ром HCl в CH_3OH был получен биологически активный метиловый эфир, идентичный I [доказано методом хроматографии на бумаге, наличием полосы 5,72 μ (1745 *см*$^{-1}$) в ИК-спектре при отсутствии этой полосы у II и идентичностью биологически активных салицилатов (т. разл. 158—160°)]. Была проведена этерификация I также этиловым и бутиловым спиртами, при этом получены биологически активные эфиры, также синтезированы их салицилаты. Для салицила-

та этилового эфира т. разл. 152—156°, бутилового эфира т. разл. 150—160°. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 39803. Е. Клейнер

57607. Структура антибиотика неометимицина. Дьерасси, Халперн (The structure of the antibiotic neomethymycin. Djerassi Carl, Halpern O.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 2022—2023 (англ.)

При гидролизе HCl (к-той) антибиотика неометимицина (I), т. пл. 156—158°, [α]D +93° (хлф.), нейтр. эквивалент [титрование хлорной к-той] 472, изомерного метимицину (II), получают хлоргидрат дезозамина, что указывает на структурное различие только в аглюконовой части этих антибиотиков. Расщепление I водн. H_2SO_4 приводит к двум продуктам: неометинолиду (III), т. пл. 186—187°, [α]D +108° и изомерному ему циклонеометинолиду (IV), т. кип. 140°/0,01 *мм*, [α]D —39,5°. **III** при озонолизе дает с хорошим выходом лактонокислоту (V), т. пл. 125—126°, [α]D +42°, полученную ранее при перманганатном окислении антибиотиков (пикромицина, карбомицина). **III**, в отличие от метинолида (**VI**), образует диацетат, т. пл. 199—201°, [α]D +84°, имеет положительную йодоформную пробу и дает ацетальдегид при последовательной обработке $LiAlH_4$ и йодной к-той. **IV** образует только моноацетат (**VII**), т. пл. 194° (с возгонкой), [α]D +1°, йодоформная проба отрицательна; **IV** не реагирует с йодной к-той после р-ции с $LiAlH_4$ — все это указывает на образование

```
RCH (CH3) CHC (R') (CH3) CH=CHCOCH(CH3)CH2
              |                          |
              O—CO—CH (CH3)—CH (OR")—CHCH3
                                          I—III, VI

 ____________________________
|                            |
OCH (CH3) CHCH (CH3)CHCH2COCH (CH3) CH2
          |                          |   IV, VII, VIII
          O—CO—CH (CH3)—C(R)(R')—CHCH3

     ________________________
    |                        |
    OCOCH (CH3)CH2CH(CH3)CHCH (CH3)COOH             V
```

I R = OH, R′ = H, R″ = дезозамил; **II** R = H, R′ = OH, R″ = = дезозамил; **III** R = OH, R′=R″=H; **IV** R=H, R′=OH; **VI** R = = R′ = H, R″ = OH; **VII** R = H, R′ = $OCOCH_3$; **VIII** R + R′ = O

эфирной связи при присоединении OH-группы у $C_{(12)}$ к двойной связи α,β-ненасыщ. кетона. **IV** окисляется в кетон (**VIII**), (т. пл. 122—124°, [α]D +60°), который дает 63% CO_2 после обработки щелочью с последующим окислением. Е. Клейнер

57608. Макролидные антибиотики. VI. Стандартность абсолютной конфигурации многих макролидных антибиотиков. Дьерасси, Халперн (Macrolide antibiotics. VI. A standard of absolute configuration among macrolide antibiotics. Djerassi Carl, Halpern O.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3926—3928 (англ.)

Осуществлен переход от неометимицина (I) к (—)-метилянтарной к-те (II), чем определяется абс. конфигурация при $C_{(4)}$ молекулы **I**, отвечающая L-глицериновому альдегиду. В соответствии с прежними данными (РЖХим, 1957, 57652, 74565; 1958, 8146) в молекулах **I**, метимицина, пикромицина и нарбомицина эта же конфигурация устанавливается и при $C_{(4)}$ и при $C_{(6)}$. После кипячения **I** с 5 н. H_2SO_4 (10 мин.) перегонкой непромытого эфирного экстракта (200°/40 *мм*) выделен циклич. эфир енола (**III**), выход > 70%, т. пл. 168—170° (из водн. CH_3OH), [α]D +124,5° (диоксан); он же образуется при обработке неометинолида и циклонеометинолида подкисленным эфиром. Озонолизом **III** в CH_2Cl_2 (—80°) с последующим разложением озонида кипящей водой и омылением 5%-ным р-ром NaOH получена 6-оксо-2,4-диметилгептен-2-овая-1 к-та (**IV**), т. кип. 100°/0,001 *мм*, [α]D +46° (хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **IV**, т. пл. 142—144°. При кратковременном нагревании **IV** с NaOJ в водн. диоксане образуются CHJ_3 и 2,4-диметилгексен-2-диовая-1,6 к-та (**V**), вероятно,

```
 |——————O——————|   |——————————————O——————————————|
CH3CHCHCH(CH3)CHCH2C=C (CH3) CH2CH (CH3) CHCHCH3   III
     |                                     |
     O—————————————————————————————————————CO
```

смесь *цис-* и *транс*-изомеров, т. пл. 130—155° (из эф.-гексана), т. кип. 120°/0,001 *мм*, [α]D +41° (хлф.). Озонолизом **IV** с последующим окислением $KMnO_4$ получена α-метиллевулиновая к-та (**VI**), [α]D —5,6° (хлф.); ДНФГ **VI**, т. пл. 194—196°. При окислении NaOJ **VI** образует CHJ_3 и **II**, т. пл. 111,5—113°, [α]D —17,5° (*c* 0,97; сп.), —9° (*c* 1,0; вода). Без выделения промежуточных в-в выход **II** достигает 20%, считая на **III**. Приведены данные ИК-спектров **III** и **IV** и УФ-спектра **V**. В. Некрасов

57609. Новобиоцин. VI. Строение кумаринового компонента. Стаммер, Уолтон, Вильсон, Уокер, Треннер, Холли, Фолкерс (Novobiocin. VI. Structure of the coumarin moiety. Stammer Charles H., Walton Edward, Wilson Andrew N., Walker Robert W., Trenner Nelson R., Holly Frederick W., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 137—140 (англ.)

Расщеплением дигидроновобиоцевой к-ты (I) (см. РЖХим, 1958, 11463) установлено, что в состав молекулы новобиоцина (**II**) входит 3-амино-4,7-диокси-8-метилкумарин (**III**) и что агликон **II**, новобиоцевая к-та, по-видимому, является 2,7-диокси-3-[4-окси-3′-(3″-метилбутен -2-ил)- бензамидо]-8- метилхромоном. Гидрированием 20 *г* **II** в CH_3OH с PtO_2 (2,8 *ат* H_2) с последующим кипячением фильтрата с конц. HCl (к-той) получена **I**, выход 7,5 *г*, т. пл. 236—237° (из *изо*-C_3H_2OH), pK'_a 6,3. При кипячении 2 *г* **I** со смесью HBr-CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$ образуются 3-ацетамидо-7-ацетокси-4-окси-8-метилкумарин (**IV**), выход 253 *мг*, т. пл. 260—261° (из этилацетата), pK_a 4,9 и 4-ацетокси-3-(3′-метилбутил)-бензойная к-та, выход 226 *мг*. Щел. гидролизом **IV** получен 3-ацетамидо-4,7-диокси-8-метилхромон (**V**), т. пл. 280—281° (из сп.), возгоняется при 190—210°/~0,2 *мм*, pK'_a 5,3 и 11,1. Кислый гидролиз 1 *г* **IV** приводит к хлоргидрату **III**, выход 400 *мг*, т. пл. > 330° (из сп.-петр. эф.), pK'_a 2,9, 8,4 и 11,5. Кипячением 10 *г* **I** со смесью HCl-CH_3COOH-вода получено 2,6 *г* хлоргидрата 2,4-диокси-3-метилфенациламина (**VI**), т. пл. 255—263° (разл.; из сп.-диоксана), pK'_a 7,1 и 9,2, и 2,16 *г* N-(2′,4′-диокси-3′- метилфенацил)-4- окси- 3-(3″- метилбутил)-бензамида (**VII**), т. пл. 217—220° (из водн. сп.), pK'_a 9,8 и 11,9. Ацетилированием 487 *мг* **VI** получено 217 *мг* N-ацетил-2,4-диацетокси-3-метилфенациламина, т. пл. 152—156° (из этилацетата). Из продуктов восстановления 1 *г* **VI** по Клемменсену выделено 52 *мг* 4-этил-2-метилрезорцина. Приведены данные ИК- и УФ-спектров **I, III, IV, V, VI** и **VII**. Определения pK'_a проведены в 70%-ном ацетоне. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 11465. Р. Топштейн

57610. Новобиоцин. VII. Синтез новобиоцевой, дигидроновобиоцевой и циклоновобиоцевой кислот. Спенсер, Родин, Уолтон, Холли, Фолкерс (Novobiocin. VII. Synthesis of novobiocic acid, dihydronovobiocic acid and cyclonovobiocic acid. Spencer Claude F., Rodin John O., Walton Edward, Holly Frederick W., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 140—143 (англ.)

Подтверждено синтезом строение новобиоцевой к-ты (I), ее дигидропроизводного (II) и цикло-I, т. е.

3-(2′,2′- диметилхроман-6- карбоксамидо)-2,7- диокси-8-метилхромона (III). Исходным в-вом был хлоргидрат 3-амино-2,7-диокси-8-метилхромона (**IV**). Описано получение **I** из новобиоцина. Конденсацией 2-метилрезорцина с $CH_2(CN)COOC_2H_5$ в эфире + HCl + + $ZnCl_2$ (0°) получен 2,7-диокси-4-имино-8-метилбензпиран (V), выход 66%, т. пл. > 350° [из $HCON(CH_3)_2$-воды]. Нагревание 1 *г* **V** в 20 *мл* 50%-ной H_2SO_4 (100°, 24 часа) приводит к 2,7-диокси-8-метилхромону, выход 0,5 *г*, т. пл. 270—280° (разл.; из воды); действием $NaNO_2$ в разб. CH_3COOH из него получено 0,27 *г* неочищ. 3-нитрозопроизводного, гидрирование 265 *мг* которого с 1 *г* 10%-ного Pd/Darco в 110 *мл* спирта + + 2,7 *мл* 2,5 н. HCl приводит к неочищ. **IV**, превращенному ацетилированием в 3-ацетиламино-7-ацетокси-4-окси-8-метилкумарин (**VI**), выход 122 *мг*, т. пл. 263—265° (из этилацетата, после возгонки при 190°/0,01 *мм*). Тем же путем из 44 *г* резорцина получено 14 *г* 2,7-диоксихромона (**VII**), т. пл. 274—277° (разл.; из воды) → 3-нитрозопроизводное (**VIII**), выход 78%, т. пл. 221—226° (разл.; после возгонки при 150°/5 μ) → 3-аминопроизводное → 3-ацетиламино-7-ацетокси-4-оксикумарин (**IX**), выход 46 *мг* (из 97 *мг* VIII), т. пл. 256—260° (из этилацетата, после возгонки при 200°/0,01 *мм*). Из 6 *г* 2,2-диметилхроман-6-карбоновой к-ты действием $SOCl_2$ получен ее хлорангидрид (X), выход 4,7 *г*, т. пл. 95—97° (из петр. эф.). К взвеси 2 *г* **IV** в 16 *мл* C_5H_5N (< 0°) добавляют 4,1 *г* **X**, через ~ 12 час. (~20°) добавляют воду, подкисляют смесь и извлекают $CHCl_3$; стекловидный экстракт обрабатывают петр. эфиром, затем извлекают III спиртом, выход 0,6 *г*, т. пл. 280—284° (из сп.). Ацетилированием 9 *г* 3-(3′-метилбутил)-4-оксибензойной к-ты получают 8 *г* ее 4-ацетоксипроизводного, т. пл. 147—149°, и далее действием $SOCl_2$ его хлорангидрид (XI), идентифицированный превращением в анилид, т. пл. 135—137° (оба из технич. гептана). Из 4,7 *г* **XI** и 2 *г* **IV** получена (как **III**) моноацетил-II, выход 2,1 *г*, т. пл. 207—209° (из хлф.); щел. гидролиз ее приводит к **II**, выход колич. К р-ру 6,5 *г* 4-ацетокси-3-(3′-метилбутен-2′-ил)-бензойной к-ты в 65 *мл* CH_3OH прибавляют 26,1 *мл* 1 н. NaOH, отгоняют CH_3OH в вакууме (—5°), лиофилизируют водн. р-р, из остатка удаляют воду отгонкой с C_6H_6, прибавляют 4,1 *г* $(COCl)_2$, кипятят 2 часа, получают хлорангидрид (XII), масло, выход 71%, т. кип. 131—134°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5367; идентифицирован превращением в анилид, $C_{20}H_{21}O_3N$, т. пл. 113—116° (из технич. гептана). Из 1,9 *г* **IV** и 4,2 *г* **XII** получен (как III) моноацетил-I, выход 47%, т. пл. 243—249° (из $HCON(CH_3)_2$-CH_3OH с высушиванием при 150°/0,01 *мм*); щел. гидролизом ее получена **I**, выход колич., т. пл. 218—234° [из $HCON(CH_3)_2$-воды с высушиванием при 150°/0,01 *мм*]. Р-р 6,25 *г* новобиоцина + + 20 *г* конц. H_2SO_4 в 1 *л* диоксана через 22 часа нейтрализуют р-ром 17 *г* NaOH в 500 *мл* CH_3OH + + 100 *мл* воды; фильтрат сгущают в вакууме до 200—300 *мл*, добавляют 1 *л* воды, выпадает 5,15 *г* неочищ. I; хроматографированием 4,69 *г* ее из 500 *мл* $CHCl_3$ на 350 *г* промытой к-той Al_2O_3 с вымыванием ацетоном получают после кристаллизации (из сп.-воды) 1 *г* I. Приведены данные ИК-спектров **I, II, III, V,** VI, VII и **IX**. Р. Топштейн

57611. **О детиофеноксиметилпенициллине. Скимберни, Цеви** (Sulla detio-fenossimetil-penicillina. Schimberni Anna Maria, Zevi Vanda), Ann. chimica, 1957, 47, № 12, 1394—1401 (итал.)

Описано получение детиофеноксиметилпенициллина (I) и некоторых его производных. К 36 *г* скелетного Ni в 280 *мл* воды при 70° прибавляют 6 *г* Na-соли, приготовленной обработкой феноксиметилпенициллина (II) водн. р-ром $NaHCO_3$ и последующим упариванием в вакууме при 25—30°, нагревают 15 мин. при 70—90°, из фильтрата после подкисления HCl выделяют **I**, выход ~ 1,8 *г*, т. пл. 72—73° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —19,8° (*c* 3,48; сп.). К 0,07 *г* **I** в 1 *мл* CH_3OH добавляют 0,1 *мл* $C_6H_5CH_2NH_2$ и затем эфир до помутнения, получают бензиламмониевую соль I, выход 0,03 *г*, т. пл. 123—124° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —14° (*c* 0,71; сп.). 0,19 *г* **I** в 2 *мл* CH_3OH при обработке небольшим избытком CH_2N_2 в эфире дают 0,12 *г* метилового эфира, т. пл. 104—105° (высажен петр. эф. из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ —3,14° (*c* 3,67; CH_3OH). Последний при омылении водн. спирт. NaOH (7 час., ~ 20°) вновь образует **I**. Смесь 0,07 *г* **I**, 3 *мл* диоксана и 0,25 *мл* $C_6H_5CH_2NH_2$ кипятят 3 часа, упаривают в вакууме досуха (30°) и обрабатывают разб. HCl, получают α-бензиламид D-α-детиофеноксиметилпенициллловой к-ты, выход 0,043 *г*, т. пл. 183—185° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —27° (*c* 0,18; 1 н. NaOH). Приведены кривые УФ-спектров **I, II** и метилового эфира **I**. Т-ры плавления определены в блоке Кофлера. С. Завьялов

57612. **Об асимметрическом синтезе аминокислот. Акабори, Сакураи** (Akabori Shirô, Sakurai Setsuji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1629—1631 (японск.)

Осуществлен асимметрич. синтез аланина (I) и фенилаланина (II). Р-ция идет по схеме (1), где R = COOH. 1,878 *г* $CH_3COCOOH$ в 3,7 *г* эфира смешивают постепенно при охлаждении с р-ром 3,760 *г* гидразида D-бензилметилуксусной к-ты (III к-та) [получен обычным путем из 13,2 *г* этилового эфира III, выход 8 *г*, т. пл. 88—90° (из сп.), $[\alpha]^{29}D$ +82,9° (*c* 434,6 *мг*, в 25 *мл* спирта)] в 7,5 *г* эфира и 1,8 *г* спирта, удаляют р-рители при 60°, маслянистый

$$C_6H_5CH_2\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}CONHNH_2 + CH_3COR \rightarrow C_6H_5CH_2\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}CONHN{=}\overset{CH_3}{C}R \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH_2\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}CONHNH\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}R \rightarrow C_6H_5CH_2\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}CONH_2 + CH_3\overset{H}{\underset{NH_2}{C}}R \qquad (1)$$

остаток растворяют в 30 *мл* спирта и гидрируют с 0,15 *г* PtO_2 при 18,5 *ат* и 30°, фильтруют, выпаривают, получают 5,5 *г* остатка; 2,5 *г* этого остатка кипятят 6,5 час. с 37,4 *г* HJ (*d* 1,7) и 1,1 *г* красного P, разбавляют водой, промывают эфиром, из водн. слоя после упаривания, обработки Ag_2O, обработки фильтрата H_2S, упаривания фильтрата и обработки спиртом выделяют 0,2 *г* **I**, т. разл. 165—170°, $[\alpha]^{19}D$ +1,21°, таким образом, выход оптически активного **I** составляет 8%. Аналогично получен **II**, выход оптически активного продукта 4%, $[\alpha]^{16}D$ —1,55°. Л. Яновская

57613. **Синтез DL-β-(5-аценафтенил)-аланина. Моррисон** (Synthesis of DL-beta-(5-acenaphthenyl) alanine. Morrison D. C.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 33—34 (англ.)

Синтезирован DL-β-(5-аценафтенил)-аланин (I) из 5-аценафтойной к-ты (II). К р-ру 25 *г* 5-бромаценафтена в 150 *мл* абс. эфира прибавляют избыток Mg, прикапывают за 1 час р-р 20 *мл* C_2H_5Br в 100 *мл* эфира, кипятят 20—30 мин. и выливают в смесь $C_6H_5CH_3$ и сухой CO_2, через несколько часов разлагают HCl-к-той, выход **II** 94,6%, т. пл. 207—211°. **II** этерифицируют и восстанавливают $LiAlH_4$ в р-ре эфира или C_6H_6 (см. РЖХим, 1954, 14490) до 5-аценафтенилкарбинола (III), т. пл. 155—157° (из водн. ацетона). К р-ру 1 *мл* PBr_3 в 7,5 *мл* C_6H_6 порциями прибавляют 2 *г* **III**, через ~ 12 час. разбавляют эфиром, промывают водой и упариванием выделяют 2,68 *г* 5-аценафтенилметилбромида (**IV**), т. пл. 117—119° (из эф.-петр. эф.). К р-ру

0,82 *г* Na и 7,8 *г* ацетиламиномалонового эфира в 300 *мл* спирта порциями прибавляют 8,8 *г* свежеприготовленного IV при легком нагревании и кипятят 15 час., подкисляют CH_3COOH, упаривают, прибавляют р-р Na_2CO_3, отгоняют с паром, из остатка выпадает 5-аценафтенилметилацетиламиномалоновый эфир (V), выход 85%, т. пл. 139—141° (из водн. ацетона). Р-р 2,77 *г* V в 25 *мл* спирта кипятят с 20 *мл* конц. HCl 15 час.; при разбавлении водой выпадает хлоргидрат-I (VI), выход 73%, т. пл. 220—232° (разл.). Из VI добавлением конц. NH_3 и упариванием в вакууме выделяют I, т. пл. 228—231° (разл.). 0,3 *г* VI в 20 *мл* 0,1 н. KOH ацилируют эфирным р-ром $C_6H_5SO_2Cl$, выход N-(бензолсульфо)-DL-β-(5-аценафтенил)-аланина 72,8%, т. пл. 203—205°.

В. Шибнев

57614. Формилирование этилацетурата и конденсация полученного соединения с L-цистеином. Шпейер Л. Ф., Мильнер Р. С., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 738—740

Исследована р-ция формилирования этилового эфира ацетуровой к-ты (I) этилформиатом и конденсация полученного α-формильного производного (II) с L-цистеином с образованием 2-(карбэтоксиацетиламинометил)-тиазолидин-4-карбоновой к-ты (III). Лучшие результаты получены в присутствии C_2H_5ONa (IV), не содержащего спирта, в C_6H_6 при соотношении I : IV = = 1 : 3, перемешивании 1 час при 0° и 7 час. при ~ 60°. Выход II 25%, масло. Идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона, выход 71%, т. пл. 170° (из сп.). При нагревании 1,5 *г* хлоргидрата L-цистеина и 1 *г* безводн. CH_3COOK в 8 *мл* воды с р-ром 1,8 *г* II в 8 *мл* спирта до 80° (5—10 мин.) получают через ~ 12 час. (20°) III, выход 19—30%, т. пл. 169° (разл.; из сп.).

Ю. Чхиквадзе

57615. Синтез треонина. V. Некоторые реакции этилового эфира α-ацетаминоацетоуксусной кислоты. Кавасаки (Kawasaki Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1651—1653 (японск.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение IV, РЖХим, 1958, 54130) изучены возможности использования этил. эфира α-ацетаминоацетоуксусной к-ты (I) для синтеза аминокислот. 8 *г* I смешивают с р-ром 2 *г* Na в 70 *мл* безводн. спирта, через 30 мин. добавляют 20 *мл* бензилхлорида, кипятят 7 час., удаляют спирт, обрабатывают водой, извлекают эфиром, остаток после удаления эфира кипятят 3 часа с 20 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды, выделяют DL-фенилаланин, выход 13%, т. пл. 265° (разл.). 15 *г* I нейтрализуют 0,5 н. NaOH по фенолфталеину, добавляют 10 *мл* формалина и 10 *мл* воды, 0,5 *мл* 0,5 н. NaOH, через 2 часа нагревают при 35—40° 2 дня, добавляют постепенно при 10—20° 50 *мл* р-ра 5 *г* NaOH, нагревают сутки при 35—40°, добавляют 15 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* воды, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 40 *мл* конц. HCl, через 2 часа отделяют хлоргидрат, растворяют с 50 *мл* воды, кипятят 2 часа, выпаривают, остаток обрабатывают 50 *мл* CH_3OH, фильтруют, добавляют 15 *мл* анилина, на другой день упаривают выделяют DL-серин, выход 60,5% т. пл. 235° (разл.; из CH_3OH). Попытки конденсации I с CH_3CHO привели лишь к небольшому кол-ву DL-треонина (II). Смесь 5 *г* I, 20 *мл* β-оксимасляной к-ты, 50 *мл* толуола и 20 *г* скелетного Ni кипятят 20 час., фильтрат упаривают, остаток кипятят 3 часа с 10 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды, выделяют смесь аминокислот, выход 55%, состав (в %): аллотреонин (III) 60, II 35 и глицин (IV) 5 (определено хроматографией на бумаге), при проведении р-ции с изопропанолом без толуола выход смеси 30%, состав (в %): III 40, II 13, IV 47; в изопропаноле с толуолом выход смеси 52%, состав (в %) III 50, II 17, IV 33.

Л. Яновская

57616. Синтез α-аминометиленциклопропанпропионовой кислоты (гипоглицина А). Карбон, Мартин, Суитт (Synthesis of α-aminomethylenecyclopropanepropionic acid (hypoglycin A.) Carbon John A., Martin William B., Swett Leo R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 1002 (англ.)

Описан синтез рацемич. α-амино-β-(метиленциклопропил)-пропионовой к-ты (I), идентичной с гипоглицином А (РЖХимБХ, 1956, 17370, по схеме: 2-бромпропен + $N_2CHCOOC_2H_5$ в присутствии Cu + $CuSO_4$ → $CH_3CBrCH_2CHCOOC_2H_5$ (смесь *цис-* и *транс*-форм, выход 17—20%, т. кип. 71—86°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4653—1,4666) + NaH (РЖХим, 1957, 60521) → $CH_2=CCH_2CHCOOC_2H_5$ (выход 60%, т. кип. 152—154°, $n^{25}D$ 1,4447; получен также из аллена и $N_2CHCOOC_2H_5$) + $LiAlH_4$ → $CH_2=CCH_2CHCH_2OH$ (выход 75%), т. кип. 138—139°, $n^{25}D$ 1,4644 (приведены данные ИК-спектра); с хлористым тозилом в 2,4,6-коллидине → → неочищ. тозиловый эфир (выход 63%) + $HC(COOC_2H_5)_2$-NHCHO + NaH в $HCON(CH_3)_2$ с последующим щел. гидролизом и декарбоксилированием → неочищ. I Хроматографированием на целлюлозном порошке и вымыванием *н*-C_4H_9OH, насыщ. водой, получена I в одной лишь форме, темнеет > 200°, при 300° еще не плавится (из воды-ацетона) (см. также РЖХим, 1958, 54126).

Р. Топштейн

57617. Некоторые аналоги тироксина. I. Замещенные β-фенилсерины и близкие вещества. Фриденберг,Ноблс (Some thyroxine analogs. I. Substituted beta-phenylserines and related substances. Friedenberg Robert, Nobles W. Lewis), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 6, 387—389 (англ.)

Описан синтез возможного антагониста тироксина β-[4-(*п*-оксифенокси)-3,5-дийодфенил]-серина (I). 20 *г* 3,5-дийод-4-(*п*-метоксифенокси)-анилина диазотируют в р-ре 225 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 1,5 *г* HCl, 7 *г* бутилнитрита, и полученный р-р через 30 мин. прибавляют к р-ру $K_2[Cu(CN)_4]$ (из 114 *г* KCN и 100 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 700 *мл* воды при сильном размешивании и т-ре < 10°). Через 1 час. при ~ 20° смесь быстро нагревают до 80° и затем быстро охлаждают до 20°. Сырой нитрил очищают осаждением примесей из $CHCl_3$ 4-кратным кол-вом лигроина или петр. эфира и кристаллизацией из бутанола-2; выход 42%. Р-р 5 *г* сырого нитрила в 70 *мл* $CHCl_3$ прибавляют в р-р 10 *г* $SnCl_2$ в эфире 30 мин., через который пропускают HCl-газ (0°), фильтрат упаривают и остаток гидролизуют 100 *мл* 6 н. HCl. Выход 3,5-дийод-4-(*п*-метоксифенокси)-бензальдегида 75%. Горячий р-р 0,01 моля его в 200 *мл* спирта прибавляют к р-ру 0,01 моля глицина в 20 *мл* воды и 10 *мл* 0,1 н. NaOH. Выход 3,5-дийод-4-(*п*-метоксифенокси)-фенилсерина (II) 83%, т. пл. 165—166° (из сп.). 0,5 *г* II гидролизуют 1 час 5 *мл* HJ (*d* 1,7) и 5 *мл* лед. CH_3COOH, после чего смесь выливают в 25 *мл* воды. Выход I 80%, т. пл. 160° (из сп.)

Б. Токарев

57618. Синтез DL-α-амино-β-(3-метил-2-индолил)-пропионовой кислоты. Сваминатхан, Сулочана (Synthesis of DL-α-amino-β-(3-methyl-2-indole)-propionic acid. Swaminathan S., Sulochana S.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 90—91 (англ.)

Описан синтез DL-α-амино-β-(3-метил-2-индолил)-пропионовой к-ты «3-метил-2-изотриптофана» (I) 3-метилиндолил-2-карбоновую к-ту (II) превратили в диметиламид (III), восстанавливали до 2-диметиламинометил-3-метилиндола (IV) и последний превратили в йодметилат IV (V); V ввели в р-цию с ацетамидомалоновым эфиром (VI) и получили этил α-ацетамидо-β-(3-метил-2-индолил) — пропионат (VII), гидроли

которого дал I. Кроме того, **IV** получен из *о*-аминоэтилбензола (**VIII**) по схеме: **VIII** → 2-хлорацетамидо-1-этилбензол (**IX**) → 2-диметиламиноацетамидо-1-этилбензол (**X**) → **IV**. Обработали 0,065 моля **II** в 150 *мл* петр. эфира 0,21 моля $SOCl_2$. Через 20 час. упарили в вакууме; растворили в толуоле и добавили 11,5 *мл* C_5H_5N в толуоле и 35 *мл* 20% р-ра $HN(CH_3)_2$ в толуоле. Выход **III** 69%, т. пл. 174—176° (из сп.). Из 0,065 моля **III**, помещенного в гильзу аппарата Сокслета, и 8 *г* $LiAlH_4$ в эфире нагреванием 40 час. получили **IV**, выход 57%, т. кип. 148°/2 *мм*, т. пл. 65,5—66° (из петр. эф.). Пикрат **IV**, т. пл. 210° (из сп.). Обработали 0,021 моля **IV** в 30 *мл* эфира 0,028 моля CH_3J, выход **V** 72%, т. разл. 180° (из сп.). К р-ру 0,14 *г* Na в 20 *мл* спирта добавили **VI** и 0,06 моля **V** в 70 *мл* спирта, кипятили 18 час. в атмосфере N_2, упарили р-ритель и добавили 60 *мл* воды, выход **VII** 92%, т. пл. 151—152° (из бзл.). 0,006 моля **VII** кипятили с водн. NaOH (0,057 моля NaOH, 23 *мл* воды, 18 час.), подкислили лед. CH_3COOH и упарили, выход **I** 58%, т. пл. 219—223° (из сп.). *Rf* 0,69 (C_4H_9OH-CH_3COOH-вода, 4 : 1 : 5). Р-р 0,32 моля **VIII** в 80 *мл* $CHCl_3$ обработали 0,43 моля C_5H_5N и 0,34 моля хлорацетилхлорида, нагревали 30 мин. на водяной бане, вылили в воду и упарили хлороформ, выход **IX** 91%, т. пл. 88—90° (из CH_3OH). Р-р 0,167 моля **IX** в 330 *мл* C_6H_6 обработали 400 *мл* 4%-ного р-ра $HN(CH_3)_2$ в бензоле. Смесь промыли 2 н. HCl, экстракт нейтрализовали NH_3, масло извлекли эфиром и р-р упарили; выход **X** 71%, т. кип. 174—176°/5 *мм*, т. пл. 39° (из петр. эф.), йодметилат **X**, т. пл. 120—125° (из эф. и CH_3OH). Смешали 25 *мл* эфирного р-ра 0,074 моля **X** и 0,0205 моля $NaNH_2$ в атмосфере N_2, упарили р-ритель и нагревали смесь 45 мин. при 310°, обработали спиртом, водой и экстрагировали бензолом. Выделили 9 *г* **IV** с примесью **X**. А. Юркевич

57619. **Синтез лизинвазопрессина. Виньо, Бартлетт, Йёль** (The synthesis of lysine-vasopressin. Vigneaud Vincent du, Bartlett M. Frederick, Jöhl Albert), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5572—5575 (англ.)

Описан синтез лизинвазопрессина: из S-бензил-L-цистеина по ранее известному методу (Wood J. L., Vigneaud du V., J. Biol. Chem., 1939, **130**, 110) получают S-бензил-N-тозил-L-цистеин (**I**), выход 78%, т. пл. 125—126° $[\alpha]^{21} D$ +11,3° (*c* 2,00; 95%-ный сп.). К 11 *г* **I** в 50 *мл* тетрагидрофурана при охлаждении добавляют 7,5 *г* этилового эфира L-тирозина, 4,1 *мл* триэтиламина в 50 *мл* тетрагидрофурана и 6,9 *г* дициклогексилкарбамида. Через 4 часа фильтрат упаривают в вакууме и остаток растворяют в этилацетате. Этилацетатный р-р промывают водой, 1 н. HCl, водой, 5%-ным $NaHCO_3$ и выпаривают до небольшого объема; разбавлением гексаном осаждают этиловый эфир S-бензил-N-тозил-L-цистеинил-L-тирозина (**II**), выход 14,5 *г*, т. пл. 109—110° (из этилацетата + гексан), $[\alpha]^{19}D$ +3,71° (*c* 2,39; 95%-ный сп.). 2 *г* **II** в 6 *мл* ацетона обрабатывают (20 мин.) 6 *мл* 2 н. NaOH, через 40 мин. разбавляют 10 *мл* воды и подкисляют конц. HCl, получают S-бензил-N-тозил-L-цистеинил-L-тирозин (**III**), выход 96%, т. пл. 155—156° (из водн. сп.), $[\alpha]^{18}D$ +28,2° (*c* 2,11; абс. сп.). 2,64 *г* **III** в 25 *мл* тетрагидрофурана (—10°) обрабатывают 0,70 *мл* триэтиламина и 0,65 *мл* изобутилового эфира хлоругольной к-ты (—15°, 7 мин.) и прибавляют охлажд. р-р 2,04 *г* L-фенилаланил-L-глутаминил-L-аспарагина и 0,75 *мл* триэтиламина в 10 *мл* воды (1 мин.). Р-р размешивают 5 мин. при —10° и 30 мин. при ~20°. После разбавления водой до помутнения и подкисления 50%-ной HCl до pH 2 р-р разбавляют водой до 100 *мл* и охлаждают 4 часа (0°). Осадок промывают водой (pH промывных вод > 4). Высушенное в-во растирают с этилацетатом. Выход S-бензил-N-тозил-L-цистеинил-L-тирозил-L-фенилаланил-L-глутаминил-L-аспарагина (**IV**) 55%, т. пл. 203—205° (из 90%-ного тетрагидрофурана), $[\alpha]^{21}D$ +4,4° (*c* 2,08; диметилформамид). К 1,84 *г* **IV** и 1,29 *г* S-бензил-L-цистеинил-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизилглициламида (приготовлен по методу, РЖХим, 1958, 50528) в 100 *мл* 90%-ного тетрагидрофурана прибавляют 0,62 *г* N,N′-дициклогексилкарбодиимида и размешивают 4 часа с охлаждением и 20 час. при ~20°. Р-р концентрируют в вакууме до ~20 *мл* и охлаждают 1 час. Осадок промывают 90% тетрагидрофураном, экстрагируют 20 *мл* диметилформамида и получают S-бензил-N-тозил-L-цистеинил-L-тирозил-L-фенилаланил-L-глутаминил-L-аспарагинил-S-бензил-L-цистеинил-L-пролил-N^{ε}-тозил-L-лизилглициламид (**V**) при добавлении к фильтрату 80 *мл* этилацетата, выход — 39%, т. пл. 226—230° [из муравьиной к-ты и воды (1 : 4)], $[\alpha]^{8}D$ —23,0° (*c* 2,11; диметилформамид). После восстановления 300 *мг* **V** Na в жидком NH_3 в-во растворяют в 30 *мл* 1%-ной CH_3COOH, добавляют воды до 300 *мл* и NH_4OH до pH 6,5 и окисляют медленной струей воздуха, свободного от CO_2. После упаривания р-ра (Craig L. C. и др., Anal. Chem., 1950, **22**, 1462) при 30° до небольшого объема полученное в-во содержало ~60 000 ед. активности. 300 *мг* **V** очищались противоточным распределением в системе *втор*-C_4H_9OH — 0,08 *M* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2OH$ (1450 ступеней), а также электрофорезом на бумажной массе в системе пиридин-ацетатный буфер (pH 5,6). Наивысшая активность в-ва 280 ед. на 1 *мг*. Хим., биологич. и физиологич. свойства, аминокислотный состав, коэф. распределения во *втор*-C_4H_9OH — 0,1% CH_3COOH, электрофоретич. коэф. на бумаге (pH 5,6 и 4,0) и ИК-спектры синтетич. и природного лизинвазопрессина идентичны. Ю. Чхиквадзе

57620. **Полиокси-L-пролин. Курц, Фасман, Бергер, Качальский** (Poly-hydroxy-L-proline. Kurtz Joseph, Fasman Gerald D., Berger Arieh, Katchalski Ephraim), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 393—397 (англ.)

О-ацетилокси-L-пролин (**I**) при взаимодействии с фосгеном (**II**) превращается в N-карбонилхлорид (**III**), который циклизуется посредством Ag_2O (**IV**) в ангидрид О-ацетил-N-карбокси-L-пролина (**V**), последний по-

CH_3COO — N — CO, O, CO
V

лимеризуется в пиридиновой среде в поли-О-ацетилокси-L-пролин (**VI**). Деацетилирование **VI** водн. NH_3 дает полиокси-L-пролин (**VII**) [—$NCH_2CHOHCH_2C$-HCO—]$_n$; средний мол. в 10 600 и $n = 94$ (осмотич. определение), 5750 и $n = 51$ (потенциометр. титрование). При гидролизе **VII** 6 н. HCl количественно образуется **I**, а при ацетилировании его $(CH_3CO)_2O$ в $Cl_2CHCOOH$ и 70%-ной $HClO_4$ образуется **VI**. Аналогично, О-тозилокси-L-пролин (**VIII**) превращается в N-карбоксиангидрид (**IX**), при полимеризации которого в пиридине получен поли-О-тозилокси-L-пролин (**X**), $n = 30$, с весьма устойчивой тозильной группой. Описанный метод циклизации посредством **IV** использован для синтеза ангидрида N-карбокси-L-пролина (**XI**). **VI** и **X** мутаротируют: **VI** в р-ре 90%-ной HCOOH от $[\alpha]^{25}D$ +25° (сразу после растворения) до $[\alpha]^{25}D$ —175° (через 6 час. при т-ре ~20°), обратное превращение после непродолжительного нагревания в диметилформамиде; **X** в р-ре лед. CH_3COOH от $[\alpha]^{25}D$ 0,0° (сразу после растворения) до $[\alpha]^{25}D$ —120° (через 3 часа), обратное превращение после обработки пиридином. Пропускают **II** в суспензию 4 *г* **I** ($[\alpha]^{25}D$ —42,2 в 6 н. HCl) в диоксане (~20°, 30 мин.), упаривают в ваку-

уме; остаток III в ацетоне, перемешивают с 4 *г* **IV** и фильтрат выпаривают в вакууме досуха, выход **V** 87%, т. пл. 120° (разл.), переосажденный петр. эфиром из этилацетата (ЭА), $[\alpha]^{25}D$ —75° (*c* 1; ЭА): 1 *г* **V** в абс. пиридине перемешивают при т-ре ~20° 2 дня и полимер осаждают эфиром, выход **VII** 90%, $[\eta]_{sp}$ 0,14 (*c* 0,5; лед. CH_3COOH при 21°). Суспензию 0,6 *г* **VI** в 29% р-ре (NH_4OH) выдерживают при т-ре ~20° и выпаривают в вакууме досуха, выход **VII** 92%, $[\alpha]^{25}D$ —400° (*c* 1; вода). **IX** получают аналогично **V** из 2 *г* **VIII**, выход 91%, т. пл. 115° (разл.). **X** получают аналогично **VI** из 2 *г* **IX** (высаживают эфиром), выход 58%, а **XI** аналогично **V**, выход 68%, т. пл. 45° (разл.), осаждают петр. эфиром из ЭА и вымораживают. Даны ИК-спектры **VI** и **VII**, а также кривые мутаротации **VI** и **X**. **VIII** получен: 1) из N-карбобензокси-O-тозилокси-L-пролина (**XII**) действием 33%-ной HBr в лед. CH_3COOH с последующей обработкой пиридином, выход 39%, т. пл. 162—165° (из воды); 2) омылением 1 н. NaOH (0°, ~12 час.) хлоргидрата метилового эфира **VIII**. Соль **XII** и бензиламина, т. пл. 120—122°. С. Давыдова

57621. N-арилоксиацетил-N-арилглицины. Такеда (N-Aroxyacetyl-N-arylglycines. Takeda Akira), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 88—89 (англ.)

Описан синтез 18 N-арилоксиацетил-N-арилглицинов $ROCH_2CON(R')CH_2COOH$, как возможных стимуляторов роста, из арилглицинов и арилоксиацетилхлоридов в условиях р-ции Шоттен — Баумана. Получены в-ва (перечислены R, R′, выход в %, т. разл. в °C, активность): 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (**I**), 3,4-$Cl_2C_6H_3$ (**II**), 18, 183—183,5, 10^{-7} — 10^{-6}; **I**, 4-ClC_6H_4 (**III**), 28, 156—158, 10^{-6}; **I**, 3-ClC_6H_4 (**IV**), 19, 140—141, 10^{-6}; **I**, 3-Cl-4-$CH_3C_6H_3$ (**V**), 50, 163—164, 10^{-6}; **I**, 4-$CH_3C_6H_4$ (**VI**), 64, 171—172, 10^{-6}; **I**, C_6H_5 (**VII**), 38, 164—165, 10^{-6}; **III**, **II**, 19, 103—104, 10^{-6}; **III**, **III**, 20, 162—163, 10^{-6} — 10^{-5}; **III**, **IV**, 7, 118—119, 10^{-6}; **III**, **V**, 61, 128—129, 10^{-5}; **III**, **VI**, 86, 166—167, 10^{-5}; **III**, **VII**, 36, 114—115, 10^{-6}—10^{-5}; 2-Cl-4-$CH_3C_6H_3$ (**VIII**), **II**, 48, 162—164, 10^{-5}; **VIII**, **VI**, 79, 170—171, неактивно; **VIII**, **VII**, 25, 130—133, неактивно; **VIII**, **III**, 65, 104—105, неактивно; **VIII**, **IV**, 27, 176—177, неактивно; **VIII**, **V**, 86, 178—179, неактивно. Синтезирован 2-хлор-4-метилфеноксиацетилхлорид, выход 94%, т. кип. 155—157°/24 *мм*. Активность в-в выражена в наименьшей конц-ии (*моль/л*), вызывающей удлинение проростков овса на 10 *мм*. Активность 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты в этих условиях 10^{-7}.

А. Юркевич

57622. Упрощенный метод получения N-ацетилфенилаланинов. Окуда, Фудзии (A simplified method for the preparation of N-acetylphenylalanines. Okuda Tôru, Fujii Yasuo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 7, 698—700 (англ.)

Описывается простой метод получения N-ацетилфенилаланинов гидрированием соответствующих ненасыщ. азлактонов. Один моль бензальоксазолона в эквивалентном кол-ве 5%-ного р-ра NaOH гидрируют в автоклаве при начальном давл. 40—70 *атм* и т-ре 20—50° над скелетным Ni. При подкислении фильтрата конц. HCl (pH 2—3) получают N-ацетилфенилаланин. Выход 98%, т. пл. 144° (из воды). Аналогично получены следующие N-ацетил-(β-R-фенил)-аланины: (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): *n*-метил, 99, 164; *n*-метокси, 96, 150; 3,4-метилендиокси, 92, 164—166.

Ю. Чхиквадзе

57623. Водорастворимые сульфамиды. Сообщение III. Получение рацемического диэтиламида *n*-аминобензолсульфометионина и его оптических антиподов. Баганц, Баганц, Уле (Wasserlösliche Sulfonamide. III. Mitteilung. Darstellung von racemischem *p*-Aminobenzolsulfonylmethionindiäthylamid und seinen optischen Antipoden. Baganz Horst, Baganz Hildegard, Uhle Helga), Arch. Pharmazie, 1957, **290/62**, № 11, 571—577 (нем.)

Синтезированы диэтиламиды сульфанилил-DL-, -L- и -D-метионинов (**I**) по ранее разработанной схеме (см. сообщение II, РЖХим, 1958, 54133). Бактериологич. испытания показали меньшую активность **I**, чем диэтиламида сульфанилилглицина. Из 0,087 моля метионина, 0,175 моля NaOH в 45 *мл* воды и 0,087 моля ацетилсульфанилилхлорида получен ацетилсульфанилилметионин (**II**), выход 70%, т. пл. 160,5—161° (из воды). 0,11 моля **II** в 200 *мл* абс. спирта насыщают HCl-газом при < 5°, сгущают в вакууме, суспендируют в воде и подщелачивают NH_3, выход этилового эфира сульфанилилметионина (**III**) 72%, т. пл. 77,5—78° (из воды); аналогично получен метиловый эфир сульфанилилметионина, т. пл. 113,5—115° (из водн. ацетона и из воды). Нагреванием (60°, 20 час.) 0,234 моля **III** с 400 *мл* 33%-ного водн. диэтиламина (20 час. 60°) получен **I**, выход 72,5%, т. пл. 146° (растиранием со сп.). DL-метионин разделен на L- и D-антиподы с помощью аммониевой соли α-бром-D-камфор-π-сульфокислоты, с выходом 42—45 и 31% (соответственно), выпадает соль α-бром-D-бром-D-камфор-π-сульфокислоты и L-метионина. L-**II**, выход 76%, т. пл. 170,5—171° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ +19,14° (*c* 5,172; сп.); D-**II** (при < 25°), т. пл. 170° (из воды). Аналогично получены L-**III** (при ~30°), т. пл. 113—114°, $[\alpha]^{21}D$ +1,15° (*c* 1,740; сп.), $[\alpha]^{18}D$ +1,63 (*c* 5,06; ацетон), и D-**III**. Из 0,25 моля диэтиламина в 57 *мл* воды и 0,06 моля L-**III** (24 часа, 60°) получен L-**I**, выход 91%, т. пл. 167° (из C_4H_9OH, C_3H_7OH и C_2H_5OH последовательно), $[\alpha]^{18}D$ +42,17° (в 50%-ном сп.), D-**I** получен при 40—45° (15 час.), т. пл. 165—166° (из сп. осаждение водой), $[\alpha]^{22}D$ —43,41° (50%-ный сп.).

Л. Шахновский

57624. Синтез кополипептида, содержащего L-гомоаргинин и L-лейцин. Изучение протамина. XIII. Фудзии, Токиэда (Fujii Setsuro, Tokieda Masaaki), Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1957, **29**, № 7, 443—445 (японск.)

Раствор 5 *г* ангидрида ε-N-карбобензокси-α-N-карбокси-L-лизина и 1,27 *г* α-N-карбокси-L-лейцина в 100 *мл* C_6H_5Cl нагревают при 98—99° в течение 100 час., получают 3,7 *г* кополипептида L-лейцина и ε-N-карбобензоксилизина (**I**). 3,5 *г* **I** в 50 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до 50—60°, пропускают ток H_2 и добавляют понемногу 9 *г* PH_4J, через 3 часа удаляют CH_3COOH, промывают эфиром, растворяют в небольшом кол-ве воды и осаждают спиртом кополипептид лейцина и лизина, выход 2,5 *г*, отношение лейцина и лизина 1 : 2,3 [определено после гидролиза кополипептида посредством конц. HCl при 100° в течение 48 час. с использованием метода хроматографии на бумаге (Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., 1951, **192**, 663)]. Смесь 2,5 *г* **I** в 5 *мл* CH_3OH и 1 н. р-ра рассчитанного по отношению к лизину кол-ва флавианата Na в CH_3OH и 100 *мл* р-ра S-метилизотиомочевины в безводн. спирте оставляют на 62 часа, добавляют 5 *г* флавиановой к-ты в 10 *мл* CH_3OH, получают 2,4 *г* флавианата кополипептида L-лейцина и L-гомоаргинина (**II** флавианат). 2,3 *г* **II** в 6 *мл* воды обрабатывают 0,5 *мл* H_2SO_4, промывают бутанолом, получают сульфат кополипептида, выход 0,95 *г* $[\alpha]^{52}D$ —69,7°, соотношение лейцина и гомоаргинина в **II** 1 : 2,3 (определено как указано выше). Содержание свободных гуанидиновых групп в **II** (определение см. Weber C., J. Biol. Chem., 1930, 86, 217) 57% (в протамине 47%). Кополипептид обладает антикоагуляционным действием на кровь, однако действие его значительно слабее, чем у протамина.

Л. Яновская

57625. Синтез фосфатидильных пептидов. I. O-(дистеароил-L-α-глицерилфосфорил)-L-серилглицилглицин. Бер, Маурукас, Кларк (Synthesis of

phosphatidyl peptides. I. O-(distearoyl-L-α-glyceryl-phosphoryl)-L-serylglycylglycine. Baer Erich, Maurukas Jonas, Clarke Donald D.), J. Biol. Chem., 1957, 228, № 1, 181—191 (англ.)

Реакцией бензилового эфира N-карбобензокси-(кбз)-L-серилглицилглицина (I) с дистеароил-L-α-глицерилфенилфосфорилхлоридом $C_{17}H_{35}COOCH_2CH(OOCC_{17}H_{35})$-$CH_2OPO(OC_6H_5)Cl$, с последующим гидрогенолизом получено O-(дистеароил-L-α-глицерилфосфорил)-L-серилглицилглицин (II). II расщепляется при действии CH_2N_2 с образованием диметилового эфира дистеароил-L-α-глицерофосфорной к-ты, выход 80%, т. пл. 50—51° (РЖХим, 1958, 4801). Авторы считают, что р-ция с CH_2N_2 может быть применена для изучения строения природных липопептидов и липопротеинов. К р-ру 3,6 *г* хлоргидрата бензилового эфира глицилглицина и 3 *мл* $N(C_2H_5)_3$ в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 3,3 *г* N-кбз-L-серина в 30 *мл* CH_3CN и 3 *г* дициклогексилкарбодиимида в 9 *мл* $CHCl_3$. Через ~ 12 час. прибавляют 75 *мл* CH_2Cl_2. Осадок экстрагируют кипящим 1,2-диметоксиэтаном (2 × 75 *мл*). Из экстракта петр. эфиром осаждают I, выход 56,4%, т. пл. 150—152° (из диметоксиэтана). К 1,68 *г* фенилфосфорилдихлорида, 1,24 *г* безводн. хинолина и 25 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при 25° за 2,5 часа р-р 5 *г* D-α, β-дистеарина в 50 *мл* $CHCl_3$, нагревают 1 час при 45° и быстро прибавляют 3,55 *г* I в 45 *мл* теплого лутидина. Через 2 часа при 45° р-р выпаривают в вакууме (~ 0,1 *мм*). Остаток экстрагируют многократно петр. эфиром и экстракт упаривают в вакууме. Р-р остатка в $CHCl_3$ промывают 1,5 н. H_2SO_4 при 0° до удаления оснований водой и упаривают в вакууме. Остаток (7 *г*) высушивают в глубоком вакууме при 35—40°, растворяют в 100 *мл* горячего ацетона, фильтруют при ~25° и фильтрат вновь выпаривают. Остаток растворяют в 50 *мл* горячего петр. эфира и через ~ 12 час. фильтруют и хроматографируют на силикагеле. Эфиром вымывают сначала 1,2 *г* *бис*-(дистеароил-L-α-глицерин)-фенилфосфата, а затем 1,8 *г* бензилового эфира O-(дистеароил-L-α-глицерилфенилфосфорил)- N -кбз- L-серилглицилглицина (III). 1,8 *г* III в 50 *мл* теплой лед. CH_3COOH гидрируют над 0,5 *г* PtO_2 + 0,5 *г* Pd-черни и вытесняют водород азотом. При 6° из р-ра выпадает осадок (0,77 *г*), который после обработки $CHCl_3$ высушивают, растворяют в горячем $CHCl_3$ и осаждают ацетоном. После повторного переосаждения выход II 85%, т. пл. 181—182° (разл.), $[\alpha]D$ +7,6° (±0,2°) (*с* 5; хлф.); не изменяется при действии 95%-ного спирта (80°, 30 мин.). При каталитич. гидрогенолизе I получен L-серилглицилглицин, выход 80%, $[\alpha]^{25}D$ +31,8° (*с* 5,6; 1 н. HCl).

С. Аваева

57626. **О-глюкозиды, образующиеся при синтезе пиримидиновых нуклеозидов по Хильберту и Джонсону.** **Ньюмарк, Гудман** (Oxygen glycosides from the Hilbert-Johnson pyrimidine nucleoside synthesis. Newmark Philip, Goodman Irving), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6446—6450 (англ.)

Попытка получить пиримидиновые нуклеозиды 6-метилурацила (I), 6-метил-2-тиоурацила (II), 2-тиоурацила (III) и барбитуровой к-ты (IV) методом Хильберта и Джонсона не привела к синтезу N-глюкозидов. 2,4-диэтокси-6-метилпиримидин (V) и 2-этилтио-4-этокси-6-метилпиримидин (VI) реагируют с тетра-O-ацетил-α-D-глюкопиранозилбромидом (VII) с образованием соответствующих α- и β-O-глюкозидов. Этоксипроизводные III и IV не образуют с VII O- или N-глюкозидов. Смесь 15 *г* V и 15 *г* VII нагревают 70 час. при 80°, добавляют равный объем эфира и отфильтровывают 6-метилурацил (VIII) (0,3 *г*). Из фильтрата через ~12 час. (0°) выделяют 6,3 *г* 2-тетра-O-ацетил-α-D-глюкопиранозилокси-4-этокси-6-метилпиримидина (IX), т. пл. 166—167° (из 95% сп.). После нагревания реакционной смеси при 80° (40 час.) выделяют еще 0,3 *г* IX. Фильтрат после выделения IX оставляют при 0° на 3 недели, выпадает 0,5 *г* β-изомера IX, т. пл. 120—121° (из сп.). Сироп, оставшийся после выделения α- и β-изомеров IX, оставляют на 3 дня при ~ 20° с CH_3OH, насыщенным сухим HCl; избыток CH_3OH упаривают и добавлением воды получают 4 *г* VIII; фильтрат охлаждают и выделяют 0,4 *г* 1-этил-6-метилурацила, т. пл. 197—198° (из сп.). 1 *г* α-изомера IX кипятят с 40 *мл* р-ра 0,3 н. NaOH в 90%-ном спирте (19 час.), избыток спирта упаривают и добавлением воды выделяют 0,23 *г* 4-этокси-6-метил-2 (1)-пиримидона, т. пл. 196°. 15 *г* VI и 15 *г* VII нагревают 26 час. при 80°, добавляют эфир, отфильтровывают VIII (0,25 *г*) и 2-этилтио-6-метил-4 (3)-пиримидон (0,9 *г*). Фильтрат нагревают еще 2 дня при 80°, добавляют эфир, выделяют 4-тетра-O-ацетил-α-D-глюкопиранозилокси- 2-этилтио-6-метилпиримидин (X). Выход X 3,7 *г*, т. пл. 125—126° (из сп.). Реакционную смесь после выделения X нагревают (80°, 2 дня), добавляют эфир, осадок растворяют в $CHCl_3$, фильтруют и упаривают. Остаток растворяют в C_2H_5OH, выход β-изомера X 0,4 *г*, т. пл. 176—177°. З. Шабарова

57627. **Синтез циклических фосфатов нуклеозидов.** **Майкелсон** (Synthesis of nucleoside cyclic phosphates. Michelson A. M.), Chemistry and Industry, 1958, № 3, 70—71 (англ.)

2′ : 3′-циклические фосфаты нуклеозидов получены с колич. выходом при действии на три-*н*-октиламмониевые или три-*н*-дециламмониевые соли 2′-(3′)-нуклеотидов тетрафенилпирофосфата (I) или дифенилфосфохлорида (II). К р-ру безводн. моно-(три-*н*-октиламмониевой) соли уридин-2′(3′)-фосфата в диоксане добавляют 1,25 моля I или II и 2,5 моля три-*н*-бутиламина, оставляют на 1 час (~20°) и выделяют уридин-2′ : 3′-циклофосфат (III) в виде Са-соли. Аналогично получают аденозин-2′ : 3′-циклофосфат (IV). III и IV гидролизуются до нуклеотидов при действии 0,1 н. HCl (100°, 15 мин.) или 0,1 н. NaOH (37°, 24 часа). Рибонуклеаза гидролизует III до 3′-фосфата и не действует на IV.

З. Шабарова

57628. **Синтез изопропилиденового производного чувствительного к щелочи нуклеозида: 2′,3′-O-изопропилиден-9-β-D-рибофуранозилпурина.** **Хамптон, Маграт** (Synthesis of an isopropylidene derivative of an alkali-labile nucleoside: 2′,3′-O-isopropylidene-9-β-D-ribofuranosylpurine. Hampton Alexander, Magrath David I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3250—3251 (англ.)

Описано получение 2′,3′-O-изопропилиден-9-β-D-рибофуранозилпурина (I) конденсацией 9-β-D-рибофуранозилпурина (II) с ацетоном (III) в присутствии $ZnCl_2$, или *n*-толуолсульфокислоты (IV). Смесь 43 *г* ZnCl, 450 *мл* III и 13,7 *г* II кипятят 30 час. После удаления 0,5 III в вакууме смесь выливают в р-р 43 *г* Na_2CO_3 в 450 *мл* воды и 50 *г* льда. Фильтрат после обработки р-ром $BaCl_2$ упаривают досуха, экстрагируют C_6H_6 и кристаллизуют I из CH_3OH; выход I 80%, т. пл. 44—45° (из CH_3OH). 7,5 *г* моногидрата IV прибавляют к р-ру 1 *г* II в 150 *мл* III. Через 30 мин. смесь выливают в 170 *мл* 0,5 н. $NaHCO_3$ и после выпаривания и аналогичной обработки получают I, выход 90%. При замене IV на H_2SO_4 выход I снижается до 50%; R_f 0,80 и 0,87 в *н*-C_4H_9OH: вода и *н*-C_4H_9OH: вода: ацетон (5 : 3 : 2).

Б. Токарев

57629. **К изучению морских продуктов. XLIII. Нуклеозиды губок. V. Синтез спонгозина.** **Бергман, Стемпин** (Contributions to the study of marine products. XLIII. The nucleosides of sponges. V. The synthesis of spongosine. Bergmann Werner, Stempien Martin F., Jr), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1575—1577 (англ.)

Осуществлен синтез спонгозина (9-β-D-рибофурано-

зил-2-метоксиаденина) (I) из хлормеркур-2-метоксиаденозина (II) и 1-хлор-2,3,5-O-трибензоил-D-рибозы (III) с последующим дебензоилированием. **I** образуется также при метилировании кротонозида (IV). 2-метоксиаденин (V) получают нагреванием в стальном баллоне 3 *г* 2-хлораденина и CH_3ONa (6 *г* Na в 120 *мл* CH_3OH) в 80 *мл* абс. CH_3OH (150°, 5 час.). Выход **V** 50%, перекристаллизован из водн. CH_3OH (1 : 1). К р-ру 1 *г* **V** в 2 *мл* воды и 6,5 *мл* 1 н. NaOH добавляют 1,7 *г* $HgCl_2$ в 20 *мл* спирта и выделяют **II**. К азеотропически сухой суспензии 0,8 *г* **II** в 55 *мл* ксилола добавляют **III** (из 0,5 *г* 1-O-ацетил-2,3,5-три-O-бензоил-β-D-рибозы) в небольшом кол-ве ксилола, кипятят 4 часа (перемешивание), ксилол удаляют в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$, экстракт промывают 30%-ным KJ (2 × 35) и упаривают в вакууме. Масло (1,49 *г*) растворяют в 50 *мл* абс. CH_3OH, добавляют 1 *мл* 1 н. CH_3ONa в CH_3OH, кипятят (30 мин.) добавляют еще 1 *мл* 1 н. CH_3ONa, снова кипятят (20 мин.) и упаривают; остаток растирают с эфиром, осадок (0,6 *г*) растворяют в горячей воде, слегка подщелачивают NaOH и декантируют. Р-р подкисляют и высушивают вымораживанием. Остаток экстрагируют $CHCl_3$ и упаривают. Выход **I** 31%, т. пл. 191—191,5° (из воды). К р-ру 50 *мг* **IV** в 1 *мл* воды и 1,8 *мл* 0,1 н. NaOH добавляют избыток р-ра $AgNO_3$, осадок высушивают в вакууме над KOH, суспендируют в 5 *мл* абс. CH_3OH, добавляют 2 *мл* CH_3J, перемешивают 2 часа и центрифугат упаривают в вакууме; остаток растворяют в нескольких каплях воды. **I** обнаруживают хроматографически в системах: бутанол — NH_3 — вода (R_f 0,36), бутанол — спирт — вода (R_f 0,33) и бутанол — вода (R_f 0,33). Для **I** приведены значения $\lambda_{макс}$ в УФ-спектре. Сообщение XLII см. РЖХим, 1958, 11426.

З. Шабарова

57630. **Строение стробопинина и криптостробина и щелочная изомеризация их монометиловых эфиров.** Шопен (Structure de la strobopinine et de la cryptostrobine et isomérisation alcaline de leurs éthers monométhyliques. Chopin Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2300—2302 (франц.)

При деметилировании 2-окси-4,6-диметокси-3-метилхалкона (I) действием HJ или хлоргидрата пиридина одновременно образуются 5,7-диокси-6-метилфлаванон, *dl*-стробопинин (II), т. пл. 234—237°, и 5,7-диокси-8-метилфлаванон, *dl*-криптостробин (III), т. пл. 205—207; (обе испр.). Действием CH_2N_2 **II** и **III** превращены в их 7-O-метиловые эфиры (МЭ): МЭ **II**, т. пл. 100—101°, и МЭ **III**, т. пл. 142—143° (обе испр.). При кипячении со спирт. р-ром NaOH МЭ **II** полностью изомеризуется в МЭ **III**. При кипячении **I** с HBr (к-та) в CH_3COOH образуется лишь МЭ **III**, превращенный [действием избытка $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ в ацетоне] в 5,7-диметокси-8-метилфлаванон (IV), т. пл. 138—139°. При нагревании в щел. среде из **IV** образуется **I**. Приведены данные УФ-спектров **II**, **III**, **IV**, МЭ **II** и МЭ **III** (ср. РЖХим, 1958, 36412).

Э. Серебряков

57631. **Синтез рацемической, оптически активной и радиоактивной α-липоевых кислот. Аккер, Уэйн** (Synthesis of racemic, optically active and radioactive α-lipoic acids. Acker D. S., Wayne W. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6483—6487 (англ.)

Промежуточн е в-во в синтезе α-липоевой к-ты (I) — этиловый эфир (ЭЭ) *dl*-6,8-дихлороктановой к-ты (*dl*-**II** к-та), получен по видоизмененному методу Рида и Ниу Цзин-и (РЖХим, 1956, 32639) из моно-ЭЭ *dl*-адипиновой к-ты (III). Изготовленный из **III** и $SOCl_2$ в $C_2H_2Cl_4$ хлорангидрид без выделения вводился в р-цию с этиленом, давая ЭЭ *dl*-6-кето-8-хлороктановой к-ты, который также без выделения восстанавливался р-ром $NaBH_4$ в 95%-ном спирте в ЭЭ *dl*-6-окси-8-хлорактановой к-ты (*dl*-IV к-та), выход 73%, т. кип. 129—132°/0,35 *мм*, $n^{25}D$ 1,4583. Аналогично получен метиловый эфир (МЭ) *dl*-**IV**, выход 71—83%, т. кип. 123—125°/0,45 *мм*, $n^{25}D$ 1,4607—1,4618. Из ЭЭ и МЭ *dl*-**IV** при действии $SOCl_2$ образуется соответственно ЭЭ *dl*-**II**, выход 77,5%, т. кип. 82—94°/0,05—0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4596—1,4606, и МЭ *dl*-**II**, выход 79%, т. кип. 89°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4638. Кипячением 170 *г* ЭЭ *dl*-**II** с 500 *мл* конц. HCl-к-ты (18 час.) получена свободная *dl*-**II**, выход 74%, т. кип. 122—127°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4774—1,4781. Из р-ра эквимолекулярных кол-в *dl*-**II** и (—)-эфедрина (ЭД) в этилацетате при —18° кристаллизуется соль (+)-**II** с ЭД, общий выход 54%, т. пл. 106,5—108°, $[\alpha]^{24,2}D$ —11,1° (*c* 1; сп.); разложением ее 5%-ной HCl-к-той (0°) получена (+)-**II**, выход 97,4%, т. кип. 121,5—123°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4776, $[\alpha]^{23,8}D$ + 30,5° (*c* 2; бзл). Из маточного р-ра солей ЭД выделена соль (—)-**II** с ЭД, выход 33%, т. пл. 78,5—82°, $[\alpha]^{24,2}D$ —33,4° (*c* 1; сп.), разложением которой получена (—)-**II**, выход 97% т. кип. 122—126°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4776; $[\alpha]^{23,8}D$ —29,3° (*c* 2; бзл.), содержит примесь (+)-изомера. Смесь 1,25 моля $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 1,25 *г-атома* S кипятят с 2,5 95%-ного спирта до растворения, добавляют р-р 1 моля МЭ *dl*-**II** в 500 *мл* спирта (кипячение, 5 час.), отгоняют 1 *л* р-рителя, нагревают ~8 час. с р-ром 80 *г* NaOH в 2,5 *л* воды. Подкисляют конц. HCl-к-той (pH 1—2), экстрагируют C_6H_6, получают *dl*-**I**, выход 68%, т. кип. 197°/1—2 *мм* и 180°/0,2 *мм*, т. пл. 58—59° (из циклогексана, метилциклогексана или *н*-пентана); аналогично получают *dl*-**I** из *dl*-**II** (переведенной действием NaOH в Na-соль), выход 45,6%. Из (+)-**II** тем же путем получена (+)-**I**, выход 60%, т. кип. 180°/0,1 *мм*, т. пл. 46,5—48°, $[\alpha]^{23,3}D$ + 91° (*c* 2; бзл.), а из (—)-**II** получена (—)-**I**, выход 47%, т. кип. 180°/0,1 *мм*, т. пл. 50—53° (обе из *н*-пентана), $[\alpha]^{23,8}D$ —63° (*c* 1,6; бзл.), содержит 15—20% (+)-изомера. Разделение *dl*-**I** на изомеры достигнуто также кристаллизацией солей с (—)-цинхонидином (ЦХ) из этилацетата (—18°); все операции проводят в темноте или при красном свете. Соль (+)-**I** с ЦХ, т. пл. 99,5—156°, $[\alpha]^{24,1}D$ — 50° (*c* 0,9; сп.); соль (—)-**I** с ЦХ, сироп, $[\alpha]^{24,7}D$ —79,6° (*c* 1; сп.). Выход (+)-**I** не выше 4,4%; чистую (—)-**I** получить не удалось. Добавление к S (при р-ции с Na_2S и далее с *dl*-**II**) меченой S^{35} (активность 50 *мкюри*) привело к *dl*-**I**, меченной при $S_{(2)}$, выход 45%, активность 4 *мкюри/г* (теоретически 4,4 *мкюри/г*). Активность (в %) как фактора окисления пировиноградной к-ты (Gunsalus I. C. и др., J. Biol. Chem., 1952, 194, 849): природная *dl*-**I** 100; синтетич. *dl*-**I** 103; (+)-**I** 188—200; (—)-**I** 26—39; *dl*-**I**-S^{35} 109.

А. Васильев

57632. **О мангиферине, красящем веществе манго** (*Mangifera indica* Linn.). **IV. Выделение 1,3,6,7-тетраоксиксантона и строение углеродного скелета мангиферина. V. Идентификация углеводного компонента и строение мангиферина. Исэда** (On mangiferin, the coloring matter of mango (*Mangifera indica* Linn.) IV. Isolation of 1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone and the skeletal structure of mangiferin. V. Identification of sugar component and the structure of mangiferin. Iseda Syun), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 625—629, 629—633 (англ.)

IV. Продукт, полученный при нагревании взвеси мангиферина $C_{19}H_{18}O_{11}$ (I) в феноле с HJ, идентифицирован спектроскопически как 1,3,6,7-тетраоксиксантон (II), выход 2,5 *г* из 5 *г* **I**; при действии HBr выход **II** меньше. Ацетилирование 2 *г* **II** приводит к 1,6 *г* тетраацетата (III), т. пл. 199,5—200° (из лед. CH_3COOH). При кислотном гидролизе 350 *мг* **III** получено 290 *мг* чистого **II**, $C_{13}H_8O_6 \cdot H_2O$, темнеет при 320°, разлагается при 370—371° (из 30%-ного сп.). Метилирование (CH_2N_2) 0,1 *г* **II** приводит к 1-окси-3,6,7-триметокси-

ксантону (IV), выход 90 *мг*, т. пл. 218—219° (из водн. сп.); ацетат IV, т. пл. 216° (из сп.). Синтез **II**: к 20 *г* 5-оксигидрохинона в 200 *мл* эфира прибавляют 30 *г* $Zn(CN)_2$ и пропускают HCl (газ); выпарив эфир, приливают 120 *мл* воды, нагревают 5 мин.; через 12 час. (0°) выделяют 2,4,5-триоксибензальдегид (**V**), выход 20 *г*, т. пл. 229—230° (разл.). Р-р 7,3 *г* **V** и 7,5 *г* флороглюцина в 50 *мл* лед. CH_3COOH +20 *мл* конц. HCl нагревают 30 мин. и выделяют 10 *г* неочищ. 1,6,7-триоксифлуорона; его гидрируют в спирте с 5%-ным Pd/C, получают 7,3 *г* неочищ. 1,3,6,7-тетраоксиксантена (VI). Тетраацетат **VI**, выход 7,5 *г*, т. пл. 177° (из сп.), растворяют в 50 *мл* лед. CH_3COOH+ 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$, окисляют 2,4 *г* CrO_3, получают 5,5 *г* **III** и из него II. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **II** и **III**. Т-ры плавления исправлены.

V. Опыты окисления I (HJO_4) и его кислотного гидролиза показали, что входящую в состав I глюкозу отщепить обычными методами не удается. Спектроскопически I идентифицирован как α-D-глюкопиранозид. Наиболее вероятной является эфирная связь $C_{(1)}$ глюкозы и $C_{(7)}$ ксантона. Приведены кривые ИК-спектров I, II, диметилового эфира **I** и ацетата этого эфира.

Р. Топштейн

57633. **О мускарине. Сообщение 7. Синтез и абсолютная конфигурация мускарина. Х а р д е г г е р, Л о з е** (Über Muscarin. 7. Mitteilung. Synthese und absolute Konfiguration des Muscarins. **H a r d e g g e r E., L o h s e F.**), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 7, 2383—2389 (нем.)

Для синтеза мускарина (**I**) применена хитаровая к-та (II) OCH(CH₂OH)CH(OH)CH(OH)CHCOOH. Опыты с D-II показали, что природный **I** имеет конфигурацию 2*S*, 3*R*, 5*S* (нумерация производного тетрагидрофурана (ТГФ) (см. РЖХим, 1956, 71531), т. е. отвечает L-II; последняя синтезирована из хлоргидрата L-глюкозамина (III), полученного по Куну (РЖХим, 1958, 1410), но с применением 10%-ного Pd/C. При окислении **III** в водн. р-ре (O_2 над Pd/C, pH 7,1, 30°, 10 час.) образуется L-глюкозаминовая к-та (**IV**), выход 54—60%, т. пл. 240—250° (разл.; из воды-сп.), [α]*D* +14,4° (*c* 6,7; 2,5%-ная HCl). Действием $AgNO_2$ в 1 н. HCl (0°, 1 час, затем 20°, 22 часа) **IV** превращена в L-**II**, выделенную в виде Ca-соли, с последующим проведением через катионит; выход L-II 15—30%, т. пл. 144°. Из L-**II** последовательно получены: метиловый эфир, выход 95%, т. кип. 175° (в высоком вакууме); диметиламид (**V**), выход 63—73%, т. пл. 172° (из CH_3OH-этилацетата), [α]*D* —19,1° (*c* 0,9; CH_3OH); тритозилат **V**, $C_{29}H_{33}O_{11}NS_3$ (**VI**), выход 70%, т. пл. 141—142° (из CH_3OH), [α]*D* —29,0° (*c* 1,23; C_5H_5N). При действии на **VI** избытка $LiAlH_4$ в ТГФ одновременно восстанавливаются CO-, первичная Ts—O- и одна из вторичных Ts—O-групп, другая же вторичная Ts—O-группа превращается в —OH; соответственно образующийся L-нормускарин (VII), $C_8H_{17}O_2N$, является смесью 2 в-в с HO-группами при $C_{(3)}$ или $C_{(4)}$, выход **VII** 2,68 *г* (из 22,45 *г* **VI**), т. кип. 80° (в высоком вакууме); он превращен в смесь йодметилатов, выход 3,64 *г*, масло, и далее в тетрафенилборный комплекс, $C_{33}H_{40}O_2NB$, выход 4,09 *г*. При дробной кристаллизации последнего (из ацетона-воды, затем из CH_3OH) выделяется сначала комплекс т. пл. 193°, выход 2,02 *г;* затем комплекс, отвечающий **I**, выход 2,07 *г* (12,5%, считая на **VI**), т. пл. 174°, [α]*D* +6,5° (*c* 1,54; ацетон). Действием CsCl он превращен в хлорид I, выход 70%, [α]*D* +7,4° (*c* 3,1; вода), идентичный с природным. Получена **IV** непосредственно из нитрила N-бензил-**IV** (минуя III), омылением его водой (75°) или конц. HCl к-той (0°) с последующим гидрированием менее удобно, так как при омылении образуется смесь эпимеров. Сообщение 6 см. РЖХим, 1958, 46974.

А. Краевский

57634. **О мускарине. Сообщение 8. Получение рацемического алломускарина. К о р р о д и, Х а р д е г г е р, К ё г л ь** (Über Muscarin. 8. Mitteilung. Herstellung von racemischen Allomuscarin. **C o r r o d i H., H a r d e g g e r E., K ö g l F.**), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 7, 2454—2461 (нем.)

Уточнена номенклатура стереоизомеров мускарина (I). *Эпи*-**I** отличается от **I** ориентацией HO-группы при $C_{(3)}$; алломускарин (**II**) — ориентацией группы CH_2-$N(CH_3)_3$ (+) при $C_{(5)}$; *эпи-алло*-I — тем и другим. Конденсацией этиловых эфиров молочной к-ты (в виде Na-производного) и фумаровой или малеиновой к-т в эфире получен 4,5-дикарбэтокси-2-метилтетрагидрофуранон-3 (**III**), выход 40%, масло, очищен через Cu-комплекс $C_{22}H_{30}O_{12}Cu$, т. пл. 177—181° (из бзл.-петр. эф.). При взаимодействии этиловых эфиров DL-яблочной к-ты (**IV** — эфир) и α-йодпропионовой к-ты с Ag_2CO_3 в диоксане (кипячение, 12 час.) получен α-метилкарбэтоксиметиловый эфир DL-**IV** $C_{13}H_{22}O_7$ (**V**), выход 40%, т. кип. 133—135°/0,1 *мм*; его L-форма (из L-IV), [α]*D* —21,2° (*c* 10; сп.). При циклизации **V** (C_2H_5ONa в эфире) выход **III** ⩽20%. При кипячении (1 час) с 10%-ной H_2SO_4 **III** омыляется и декарбоксилируется до 5-карбокси-2-метилтетрагидрофуранона-3 (РЖХим, 1958, 8198), т. кип. 105°/0,01 *мм*, который действием CH_2N_2 превращен в метиловый эфир (**VI**), т. кип. 107°/11 *мм;* динитрофенилгидразон **VI**, т. пл. 147—151° (из хлф.-CH_3OH), энамин **VI** $C_9H_{15}O_3N$ (с $(CH_3)_2NH$), т. кип. 110°/0,01 *мм*. Из **VI** гидрированием со скелетным Ni или обработкой $NaBH_4$ в CH_3OH получают 5-карбометокси-3-окси-2-метилтетрагидрофуран (**VII**), т. кип. 100°/0,01 *мм* и 110°/0,05 *мм*. Из **VII** и $(CH_3)_2NH$ в спирте (100°, 12 час.) образуется диметиламид 3-окси-2-метилтетрагидрофуранкарбоновой-5 к-ты, т. кип. 135°/0,01 *мм*, превращенный действием $LiAlH_4$ в 3-окси-2-метил-5-диметиламинометилтетрагидрофуран (**VIII**), т. кип. 100°/0,01 *мм*. Из **VIII** последовательно получены: кристаллич. йодметилат **V** (с CH_3J), аморфный хлорметилат $C_9H_{20}O_2NCl$ (с AgCl) и из него [действием $(C_6H_5)_4BNa$ в воде] тетрафенилборный комплекс (**IX**) $C_{33}H_{40}O_2NB$ (смесь), борат **V**, т. пл. 152° (нерезко). Фракционной кристаллизацией 2 *г* **IX** из CH_3OH-ацетона получены 0,2 *г* менее растворимой части, т. пл. 225°, по-видимому, отвечающей комплексу дезокси-I, и 1,3 *г* кристаллов, т. пл. 170° (из CH_3OH), которые действием CsCl или KCl в CH_3OH превращены в хлорид **II**; пиролизом его (220°, вакуум) получен *нор*-**II**, выход 60%, т. кип. 100°/0,01 *мм*; хлоргидрат *нор*-**II**, т. пл. 149—150° (из CH_3OH-этилацетата); тетрафенилборный комплекс *нор*-**II** (моногидрат), т. пл. 135° (из ацетона-воды). Йодид **II** (из *нор*-**II** и CH_3J), т. пл. 178° (из *изо*-C_3H_7OH-этилацетата); хлорид **II**, т. пл. 163—165° (из *изо*-C_3H_7OH-$CH_3COC_2H_5$); тетрахлораурат **II**, т. пл. 80° (из водн. CH_3OH); рейнекат **II**, т. пл. 169° (из ацетона-воды). При хроматографировании на бумаге R_f в бутаноле-2-спирт-CH_3COOH-вода (5 : 5 : 1 : 5): хлоргидрат *нор*-**II**, 0,44; йодид **II**, 0,48; хлорид **II**, 0,44; в *н*-бутаноле-спирт-вода (5 : 5 : 2) : йодид **II**, 0,75; хлорид **II**, 0,50. Производные **II** по ИК-спектрам идентичны производным **I**. Фармакологич. активность хлорида **II** составляет 0,5% активности хлорида **I**.

А. Краевский

57635. **О мускарине. Сообщение 9. О синтезе рацемического мускарина, его расщеплении на антиподы и получении (—)-мускарина из D-глюкозамина. К о к с, Х а р д е г г е р, К ё г л ь, Л и х т и, Л о з е, С а л е м и н к** (Über Muscarin. 9. Mitteilung. Über die Synthese von racemischem Muscarin, seine Spaltung in die Antipoden und die Herstellung von (—)-Muscarin aus

D-Glucosamin. Cox H. C., Hardegger E., Kögl F., Liechti P., Lohse F., Salemink C. A.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 229—234 (нем.)

Синтезированную ранее (см. РЖХим, 1958, 46974) смесь хлоридов изомеров мускарина (I) хроматографировали на порошкообразной целлюлозе с вымыванием смесью бутанол : спирт : вода (5 : 5 : 2), фракцию с R_f 0,50 (на бумаге) повторно разделяли на целлюлозе (метилэтилкетон-пиридин-вода, 70 : 10 : 15), выделяли хлорид DL-I, R_f 0,18 (на бумаге). Действием Ag_2O его переводили в основание; последнее с (—)-ди-*n*-толуил-D-винной к-той в *изо*-C_3H_7O образует кислую соль (+)-I, $C_{29}H_{36}O_{10}N \cdot 0,5\ H_2O$, т. пл. 166° (из абс. *изо*-C_3H_7-OH). Из D-глюкозамина, описанными ранее для его антипода методами (см. РЖХим, 1958, 57633) через D-глюкозаминовую к-ту последовательно получены: D-хитаровая к-та (II), т. пл. 143° (из воды); ее метиловый эфир (МЭ), т. кип. 175° в высоком вакууме, амид II, т. пл. 170° (из сп.); диметиламид II, т. пл. 172° (из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]D$ +19,5 (*c* 1,4; CH_3OH); тритозилат последнего, $C_{29}H_{33}O_{10}S_3$ (III), т. пл. 141—142° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +32,6° (*c* 2,2; пиридин). Из III действием $LiAlH_4$ получен 2R-*нор*-I, выход ~ 50%, т. кип. 80° в высоком вакууме. Из 335 *мг* III с NaJ в кипящем ацетоне (9 час.) образуется диметиламид 3,4-дитозил-6-дезокси-6-йод-II, выход 302 *мг*, т. пл. 115° (из сп.), который гидрированием над скелетным Ni в CH_3OH в присутствии $(C_2H_5)_2NH$ превращен в диметиламид 3,4-дитозил-6-дезокси-II, выход колич., т. пл. 103° (из сп.), восстановленный $LiAlH_4$ с образованием 2R-*нор*-I. Его йодметилат (масло) превращен в производные (—)-I: тетрафенилборовый комплекс, т. пл. 174°, $[\alpha]D$ —6,4° (*c* 0,85; ацетон); хлорид, т. пл. 180° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ —7,6° (*c* 1,0; вода), по R_f и ИК-спектру идентичен хлориду (+)-I, но фармакологически не активен; хлораурат, т. пл. 119° (из воды); рейнекат, т. пл. 173—174° (из воды). Из МЭ II последовательно синтезированы: его тритозилат (как III), выход 58%, т. пл. 113° (из CH_3OH); МЭ 3,4-дитозил-6-дезокси-6-йод-II, выход колич., т. пл. 123—127°; МЭ 3,4-дитозил-6-дезокси-II, выход колич., т. пл. 119—120° (оба из сп.).

А. Краевский

57636. **О мускарине. Сообщение 5. Косвенное доказательство строения мускарина синтетическими опытами. Эйгстер, Вазер** (Indirekter Konstitutionsbeweis für Muscarin durch synthetische Versuche. 5. Mitteilung über Muscarin. Eugster C. H., Waser P. G.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 4, 888—906 (нем.)

Синтезирован ряд замещ. β-аминотетрагидрофуранов и их четвертичных солей. Метиловый эфир 4,5-дигидрофуранкарбоновой-3 к-ты (РЖХим, 1956, 54438) гидрированием с 5%-ным $Pd/BaSO_4$ превращен в метиловый эфир тетрагидрофуранкарбоновой-3 к-ты (I), выход 83%, т. кип. 61—65°/12 *мм*, из него действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте (кипячение, 1 час) получен гидразид, $C_5H_{10}O_2N_2$ (II), т. пл. 85,5—87°, т. кип. 100—110° (т-ра бани)/0,01 *мм*. Р-р II в 2 н. HCl обработан р-ром KNO_2, образующийся азид, без его очистки, нагрет в бензольном р-ре с $C_6H_5CH_2OH$ (кипячение, 3 часа), получен бензилуретан, $C_{12}H_{15}O_3N$, выход 21,14 *г* (из 18,5 *г* I), т. пл. 60—61° (из эф.-петр. эф.), т. кип. 120—135° (т-ра бани)/0,02 *мм*; при гидрогенолизе уретана в спирте с $Pd/BaSO_4$ (с добавлением Pd-черни) образуется 3-аминотетрагидрофуран (III), выход 6,31 *г*, т. кип. 73°/59 *мм*. Нагреванием смеси 4,293 *г* III, 9,4 *г* 35%-ного HCHO и 6,8 *г* 99%-ной HCOOH (100°, 10 час.) с последующей обработкой 2 н. HCl получен хлоргидрат диметил-(тетрагидрофурил-3)-амина (IV — амин), выход 6,212 *г*, т. пл. 140° (из CH_3OH-ацетона), т. возг. 110—120°/0,01 *мм*. Свободный IV, т. кип. 77—78°/80 *мм*. Производные IV: йодметилат, т. пл. 226—226,5° (из сп.-эф.); хлорметилат (V), т. пл. 298—299° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH-ацетона); метилтетрахлораурат, т. пл. 228—229° (разл.; из водн. CH_3OH). Конденсацией γ-капролактона (VI) с $HCOOC_2H_5$ в присутствии Na в эфире (см. ссылку выше) с последующей обработкой CH_3OH + HCl получена смесь изомеров 2-метокси -3- карбометокси -5- этилтетрагидрофурана, т. кип. 95—101°/12—13 *мм*, которая при отщеплении CH_3OH (в присутствии конц. H_2SO_4) дает метиловый эфир 2-этил-2,3-дигидрофуранкарбоновой-4 к-ты (VII), выход 73,07 *г* (из 123 *г* VI), т. кип. 89—92°/12—13 *мм*. Гидрированием 71,4 *г* VII (с $Pd/BaSO_4$ в CH_3OH, затем с PtO_2 в CH_3COOH) получен метиловый эфир 2-этилентетрагидрофурилкарбоновой-4 к-ты (VIII), выход 56,3 *г*, т. кип. 87—88°/13 *мм*. Из 52 *г* VIII последовательно (как из I) получены гидразид, $C_7H_{14}O_2N_2$, т. пл. 60° (из хлф.-эф.), т. кип. 120—130°/0,02 *мм*; бензилуретан (через азид), $C_{14}H_{19}O_3N$, выход 38 *г*, т. пл. 49,5—50,5° (из эф., —80°), т. кип. 130—140°/0,1—0,05 *мм*; затем (без выделения первичного амина) 2-этил-4-диметиламинотетрагидрофуран (IX), по-видимому, цис-изомер, выход 11,7 *г*, т. кип. 62,5—63°/12 *мм*. Производные IX: йодметилат, т. пл. 142—144° (из изо-C_3H_7OH); хлорметилат (X), т. пл. 151—152° (из изо-C_3H_7OH-эф.); метилтетрахлораурат, т. пл. 116—118° (из воды). Другой путь синтеза IX: из 81,5 *г* пропаргил-α-пиранилового эфира (Henbest H. B. и др., J. Chem. Soc., 1950, 3646) действием C_4H_9Li, затем $(C_2H_5CO)_2O$ (XI) в эфире получен (гексин-2-он-4-ил-1)-α-пираниловый эфир $C_{11}H_{16}O_3$ (XII), выход 58,5 *г*, т. кип. 64—66°/0,04 *мм*, он легко присоединяет $(CH_3)_2NH$ в эфирном р-ре, образуя (2-диметиламиногексен-2-он-4-ил-1)-α-пираниловый эфир (XIII), выход почти колич., т. кип. 110° (т-ра бани)/0,02 *мм*. Гидрированием 29,2 *г* XIII с Pt в CH_3COOH с последующим нагреванием продукта в р-ре H_3PO_4 (отщепление пиранилового остатка и циклизация) получен IX, выход ~ 6 *г*; при предварительном восстановлении CO-группы XIII посредством $LiAlH_4$ (перед гидрированием) выход IX значительно улучшается. При применении (вместо XI) ангидрида α-метоксипропионовой к-ты (XIV), т. кип. 97—99°/10 *мм*, получены соответственно ацетиленкетон $C_{12}H_{18}O_4$ (XV), т. кип. 100°/0,05 *мм*; аминокетон $C_{14}H_{25}O_4N$ (XVI), т. кип. 140—145°/0,05 *мм*; действием $LiAlH_4$ на XVI — ненасыщ. аминоспирт $C_{14}H_{27}O_4N$ (XVII), т. кип. 110—115°/0,02 *мм*, и гидрированием XVII с $Pd/BaSO_4$ в спирте — насыщ. метоксилированный аминоспирт, т. кип. 80—100°/0,04 *мм* (по-видимому, смесь изомеров), циклизация последнего не удалась. Синтезированы соли триметил-[2-(α-оксиэтил)-тетрагидрофурил-4]-аммония (XVIII катион). Из 51,9 *г* метилового эфира фуранкарбоновой-3 к-ты действием 45 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 5,5 *г* BF_3-эфирата при нагревании получен метиловый эфир 5-ацетилфуранкарбоновой-3 к-ты (XIX), выход 31,27 *г*, т. пл. 88,5—89° (из ацетона-петр. эф.), т. кип. 128—129°/11 *мм*; *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 238,5—239,5° (из CH_3OH). Аналогично ацетилированием свободной фуранкарбоновой-3 к-ты получена 5-ацетилфуранкарбоновая-3 к-та (XX), т. пл. 208—209,5° (из воды), т. возг. 140—160°/0,02 *мм*. Гидрированием (с $Pd/BaSO_4$ в спирте + этилацетат, затем с PtO_2 в CH_3COOH + CH_3OH) XIX превращен в 2-(α-оксиэтил)-4-карбометокси-тетрагидрофуран (XXI), выход 29,65 *г* (из 31,19 *г* XIX), т. кип. 130—136°/10 *мм*. Из 27,5 *г* XXI (как из I, но без выделения гидразида) получен бензилуретан, $C_{14}H_{18}O_4N$, выход 15,6 *г*, т. кип. 155—165° (т-ра воздушной бани)/0,04 *мм*, который гидрогенолизом и метилированием (как при получении IX) превращен в 2-(α-оксиэтил)-4-диметиламинотетрагидрофуран (XXII), выход 6,35 *г*, т. кип. 110—115°; пикрат, т. пл. 109—113° (из сп.), по-видимому, смесь

изомеров. Действием CH_3J **XXII** превращен в йодметилат (йодид **XVIII**), т. пл. 137—147°, который без очистки переведен (действием $AgCl$) в хлорид **XVIII**, т. пл. 149—151° (из *изо*-C_3H_7OH-ацетона), — смесь изомеров А и Б, разделенную хроматографией из «р-рителя 16» (*втор*-C_4H_9OH-сп.-3%-ный NH_3, 3 : 1 : 1) на целлюлозе с вымыванием тем же р-рителем. Соли **XVIII-А** (приводится т. пл.): хлорид (**XXIII-А**), 140—142°; тетрафенилборат, 214,5—216,5° (из CH_3OH); тетрахлораурат, 114,5—115° (из сп.); рейнекат, 145—146° (из водн. ацетона). Соли **XVIII-Б**: хлорид (**XXIII-Б**), 175,5—176; тетрафенилборат, 196—196,5° (из сп.); тетрахлораурат, 151—152,5° (из CH_3OH). Другой путь получения солей **XVIII**: из **XX** действием $SOCl_2$ получен кристаллич. хлорангидрид, превращенный (в эфире + водн. р-р NaN_3, 0°) в кристаллич. азид, последний при нагревании с $HCOOH$ образует 3-формиламино-5-ацетилфуран (**XXIV**), выход 292 *мг* (из 2,14 *г* **XX**), т. пл. 190—191° (из воды, после возгонки при 130—150°/0,04 *мм*). Гидрированием **XXIV** в CH_3OH с $Pd/BaSO_4$ получен 2-(α-оксиэтил)-4-формиламинотетрагидрофуран, т. кип. 100—120° (т-ра бани)/0,02 *мм*, а из него действием $LiAlH_4$ 2-(α-оксиэтил)-4-метиламинотетрагидрофуран, т. кип. 90—100°/0,08 *мм*, который последовательной обработкой CH_3J, KOH и HCl превращен в смесь **XXIII-А** и **XXIII-Б**. При окислении (O_2, с Pt из PtO_2, в воде) из **XXIII-А** и (еще быстрее) из **XXIII-Б** образуется один и тот же хлорид триметил-(5-ацетилтетрагидрофурил-3)-аммония (**XXV**), т. пл. 185,5—187° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.); тетрахлораурат (**XXVI**), т. пл. 119—120° (из воды). В этих же условиях из хлорида мускарина образуется кристаллич. хлорид 3-оксомускарина (**XXVII**), $[\alpha]^{24}D$ +3,9° (*c* 5,08; сп.); тетрахлораурат (**XXVIII**), т. пл. 89—93° (в другом опыте 105—108°). Авторы теперь принимают для мускарина ф-лу Кёгля (РЖХим, 1958, 46974). Для сравнения спектров из йодида *транс*-триметил-(2-оксициклопентил)-аммония (РЖХимБх, 1958, 13438) получен хлорид, т. пл. 207°, окисленный (O_2, с Pt, в воде) до нестойкого хлорида триметил-(2-оксоциклопентил-аммония (**XXIX**); тетрахлораурат (**XXX**), более устойчив, т. пл. 160—170° (разл.; из сп.). При фармакологич. испытаниях на кошках и органах лягушек, **V**, **X**, **XXIII-А** и **XXIII-Б** обнаружили меньшую мускарино-, и бо́льшую никотино- и курареподобную активность, чем мускаринхлорид (приведены таблицы). Приведены данные УФ-спектров **VII**, **XII**, **XIII**, **XV**, **XVI**, **XVII**, **XIX**, **XX**, **XXIV**, **XXV**, **XXVII**, данные ИК-спектров **XIV** и **XXV** — **XXX** и кривые УФ-спектров **XIX** и **XXIV**. Сообщение 4 см. РЖХим, 1958, 18148.

В. Некрасов

57637. О мускарине. **Сообщение 6. Синтез** *d,l*-**мускарина. Краткое сообщение. Эйгстер** (Synthese des *d,l*-Muscarins (kurze Mitteilung). 6. Mitteilung über Muscarin. Eugster C. H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2462—2465 (нем.)

Конденсацией гексоз с эфирами β-кетокислот получают эфиры 2-замещ. 5-полиоксиалкилфуранкарбоновых-3 к-т; при их окислении (Pb_3O_4 в 50%-ной CH_3COOH, 50—55°) боковая цепь при $C_{(5)}$ превращается в группу —CHO; выход формилпроизводных 90%. Действием на них $HCON(CH_3)_2 + HCOOH$ в молекулу вводят $—N(CH_3)_2$-группу, выход 55—65%. Так получен этиловый эфир 2-метил-5-диметиламинометилфуранкарбоновой-3 к-ты (**I**), т. кип. 122—123°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 155—156° (из CH_3OH). Действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ (10 час., 170°) **I** превращен в гидразид $C_9H_{15}O_2N_3$, выход 85—95%, т. кип. 145—155°/0,03 *мм*, т. пл. 79—80° (из толуола), который обработкой $C_6H_5CH_2OH$ переведен в кристаллич. бензилуретан (**II**), $C_{16}H_{20}O_3N_2$, выход 90%, т. кип. 160—165°/0,03 *мм* (с частичным разл.). Аналогично получен этилуретан $C_{11}H_{18}O_3N_2$, т. кип. 95—100°/0,02 *мм*. При гидролизе **II** (2 н. HCl, 100°) образуется 2-метил-5-диметиламинометил-2,3-дигидрофуранон-3 (**III**), т. кип. 55°/0,05 *мм*. Действием KBH_4 в водн. $CH_3OH + N(C_2H_5)_3$ из **III** получен 2-метил-3-окси-5-диметиламинометилтетрагидрофуран с хорошим выходом, в данных условиях из 4 возможных рацематов образуется преимущественно DL-нормускарин, т. кип. 70—80°/0,04 *мм*, превращенный последовательно в производные DL-мускарина (**IV**): йодид (с CH_3J), т. пл. 117—118° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.); хлорид **IV**, т. пл. 148—152° (из *изо*-C_3H_7OH-ацетона); тетрахлораурат **IV**, т. пл. 79—83° (из воды). Судя по ИК-спектрам и физиологич. активности (70% от активности природного **IV**) в синтетич. **IV** есть примесь изомеров. Приведены данные ИК-спектра **III**.

А. Краевский

57638. **О мускарине. Сообщение 7. Синтез рацематов мускарона, мускарина и эпимускарина (разделение рацематических изомеров мускарина). Эйгстер, Хефлигер, Денс, Жиро** (Synthese der Racemate von Muscaron, Muscarin und epi-Muscarin (Trennung der racemischen Nuscarin — Isomeren). 7. Mitteilung über Muscarin. Eugster C. H., Häfliger F., Denss R., Girod E.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 205—215 (нем.)

Восстановлением описанного ранее (см. пред. реф.) 2-метил-5-диметиламинометил- 2,3 -дигидрофуранона-3 (**I**) в различных условиях получены *нор*-основания, соответствующие *d,l*-мускарину (**II**), *d,l*-*эпи*-**II** и *d,l*-мускарону (**III**). Р-р 8,3 *г* **I** в 20 *мл* CH_3OH вносят в смесь 3,75 *г* KBH_4 + 25 *мл* воды + 10 *мл* $N(C_2H_5)_3$ (0°, 20 мин.), через 20 мин. реакционную смесь кипятят 10 мин., 4,57 *г* извлеченной $CHCl_3$ смеси оснований (масло, выход 5,22 *г*, т. кип. 95—130°/10 *мм*) хроматографируют на нейтр. Al_2O_3 из C_6H_6, с вымыванием C_6H_6 с увеличивающимися кол-вами CH_3OH (от 0,5 до 10%) выделяют 0,36 *г эпи-нор*-**II**, т. кип. 30—40°/0,03 *мм*; затем 0,52 *г* неочищ. *алло-нор*-**II**, т. кип. 45—55°/0,01 *мм*, и 0,97 *г нор*-**II**, т. кип. 80—85°/0,08—0,1 *мм*. В смеси, по-видимому, присутствует и *эпи-алло-нор*-**II**. При гидрировании 5,7 *г* **I** в 150 *мл* воды + + 0,85 *г* $NaOH$ со скелетным Ni (20°, 760 *мм*, 9 час.) образуется *эпи-нор*-**II**, выход (неочищ.) 2,63 *г*, т. кип. 45—48°/0,02 *мм*; йодметилат (ИМ), т. пл. 130—131° (из ацетона); хлорметилат (ХМ), т. пл. 139,5—140,5° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.); тетрафенилборный комплекс (ТФБ) *эпи*-**II**, $C_{33}H_{40}O_2NB$, т. пл. 180—181° (из ацетона-сп.); тетрахлораурат (ТХА) *эпи*-**II**, т. пл. 106—107°. Гидрированием 13,6 *г* **I** в 2 н. HCl с Pd/C получен *нор*-**III**, выход 4,7 *г*, т. кип. 31—33°/0,02 *мм*; семикарбазон, $C_9H_{18}O_2N_4$, т. пл. 175—176,5° (из ацетона); ИМ, т. пл. 160—162° (из абс. сп.-этилацетата); ТХА **III**, т. пл. 87—91° (из воды); ТФБ **III**, $C_{33}H_{38}O_2NB$, т. пл. 189,5—190,5° (из абс. сп.). При гидрировании *нор*-**III** со скелетным Ni образуется *эпи-нор*-**II**. Окислением ХМ *эпи-нор*-**II** (O_2) с Pt получен *нор*-**III**. Из 3,93 *г нор*-**III** действием $LiAlH_4$ в эфире (т-ра от —60 до —70°, 30 мин.) получено 1,75 *г* смеси *эпи-нор*-**II** и *алло-нор*-**II** (т. кип. 36—58°/0,002 *мм*) и 1,38 *г нор*-**II**, т. кип. 60—62°/0,002 *мм*, идентичного полученному из природного **II**. Фармакологич. активность ХМ *эпи-нор*-**II** составляет ~1%, а синтетич. ИМ *dl-нор*-**II** ~50% от активности хлорида природного **II**. Приведены кривые и данные ИК-спектров всех изомеров *нор*-**II**, ИМ *эпи-нор*-**II**, ИМ *нор*-**II**, ИМ природного *l-нор*-**II**, ТХА и ТФБ **III**.

А. Краевский

57639. **Синтез диметилтамнолата и диметилгипотамнолата. Агхорамуртхи, Сешадри, Венкатасубраманьян** (Synthesis of dimethyl thamnolate and dimethyl hypothamnolate. Aghoramurthy K., Seshadri T. R., Venkatasubramanian G. B.), Tetrahedron, 1957, 1, № 4, 310—316 (англ.)

Диметиловые эфиры тамноловой к-ты (I) и гипотамноловой к-ты (II) синтезированы методом паpануклеарного окисления (Aghoramurthy K., Seshadri T. R., Proc. Indian Acad. Sci., 1952, **A35**, 327) с последующим избирательным ацилированием *м*-OH-группы при $C_{(5)}$. Принимается, что в результате электромерной поляризации под влиянием CO-группы лишь *п*-OH-группа при $C_{(4)}$ делается более кислотной, поэтому она метилируется в первую очередь, а ее ацилпроизводные нестойки (подобно ангидридам к-т), в отличие от производных *м*-OH-группы. Из 2 *г* метилового эфира (МЭ) 2,4,5-триокси-6-метилбензойной к-ты (III) действием 1,4 *мл* C_6H_5COCl + 2 *мл* пиридина в эфире (18 час.) получен его 5-бензоат, выход 2 *г*, т. пл. 212—213° (из CH_3OH). При метилировании **III** кипячением с $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ в ацетоне (12 час.) образуется его 4-O-метилпроизводное, т. пл. 154° (из сп.). К 5 *г* МЭ β-орсинкарбоновой к-ты в 40 *мл* 10%-ного р-ра NaOH добавляют 100 *мл* 6%-ного водн. р-ра $K_2S_2O_8$ (0°, 2 часа), через 24 часа выделяют МЭ 5-окси-β-орсинкарбоновой к-ты (**IV**); его 5-бензоат, т. пл. 176—177° (из бзл.). Аналогично из 6 *г* МЭ гематомовой к-ты получают МЭ 5-оксигематомовой к-ты (**V**), выход 1,5 *г*, т. пл. 150—152° (из этилацетата); его 5-бензоат, т. пл. 152—154° (из сп.), при восстановлении по Клемменсену превращается в бензоат **IV**. Взаимодействием 0,35 *г* **IV**, 0,55 *г* хлорангидрида 2-этоксикарбонилокси-3-карбометокси-4-метокси-6-метилбензойной к-ты (**VI**) (Asahina Y. и др., Chem. Ber., 1941, **74**, 824) и 5 *мл* пиридина в эфире (20°, 20 час.) получен **II**, т. пл. 200° (из бзл.); аналогично из **V** и **VI** образуется **I**, т. пл. 160° (из бзл.-петр. эф.). В. Гуревич

57640. Синтетические исследования в ряду фурокумаринов. Найк, Тхакор (Synthetic experiments in the furocoumarin series. Naik R. M., Thakor V. M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1696—1697 (англ.)

Повторен синтез ангелицина (I) по Шпету и Пайлеру (Chem. Ber., 1935, **68B**, 941); получены: этиловый эфир (8-формилкумаринил-7-окси)-уксусной к-ты (**II** к-та), т. пл. 163° (а не 157°); свободная **II**, т. пл. 248—249° (разл.; из CH_3COOH), а не 178—181°. При переходе от **II** к **I** одновременно образуется 2′-карбокси-**I**, $C_{12}H_6O_5$ (**III**), выход 0,9 *г* (из 2 *г* **II**), т. пл. > 315° (из CH_3COOH); при нагревании (30 мин., 225°) с Cu-порошком и хинолином **III** превращается в **I**. Ввести OH-группу в **I** к $C_{(6)}$ действием $K_2S_2O_8$ не удалось. При кипячении 5 *г* 5-метокси-7-окси-8-формил-4-метилкумарина с 15 *г* K_2CO_3 и 5 *мл* $BrCH_2COOC_2H_5$ в 300 *мл* ацетона в течение 72 часов образуется этиловый эфир (5-метокси-8-формил-4-метилкумаринил-7-окси)-уксусной к-ты (**IV** к-та), выход 1,2 *г*, т. пл. 261° (из CH_3COOH); омылением 1 *г* его (5%-ный р-р KOH в CH_3OH, кипячение 30 мин.) получена **IV**, выход 0,5 *г*, т. пл. > 315° (из CH_3COOH). Из 1 *г* **IV** кипячением с 2 *г* CH_3COONa и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (2 часа) получен 4-метилизобергаптен, выход 40 *мг*, т. пл. 288—289° (из сп.). А. Васильев

57641. Синтез 4′,5,7-триокси-8-метоксиизофлавона. Кавасэ, Фудзино, Итиока, Фукуи (The synthesis of 4′,5,7-trihydroxy-8-methoxyisoflavone. Kawase Yoshiyuki, Fujino Yuichi, Ichioka Yoshimochi, Fukui Kenji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 7, 689—691 (англ.)

Уточнялся метод Бекера (РЖХим, 1953, 6451; 1954, 12700) для синтеза 4′,5,7-триокси-8-метоксиизофлавона (I) — изомера текторигенина. Конденсацией 4,1 *г* иретола с 4,5 *г* *п*-оксифенилацетонитрила + $ZnCl_2$ + HCl (газ) в эфире (12 час., 0°) получен 2,4,6-триокси-3-метоксифенил-4-оксибензилкетон (II), выход 4,8 *г*, т. пл. 220—221,5° (из водн. CH_3OH). Обработкой $CH_3OCOCOCl$ в пиридине (0°) **II** превращен в метиловый эфир 2,4′-5,7-тетраокси-8-метоксиизофлаванонкарбоновой-2 к-ты (**III** к-та), $C_{18}H_{14}O_8 \cdot H_2O$, т. пл. 215,5—216,5 (из CH_3OH), гидролизом которого (3%-ный р-р Na_2CO_3 в водн. ацетоне, кипячение 4 часа) получена свободная **III**, т. пл. 288—289° (разл.; из водн. CH_3OH). Из **II** при обработке $C_2H_5OCOCOCl$ образуется этиловый эфир **III**, т. пл. 219—220°. Аналогично **II**, но исходя из 1,5 *г* 2,5-диметоксирезорцина, получен 2,4-диокси-3,6-диметоксифенил-4-оксибензилкетон (**IV**), выход 1,3 *г*, т. пл. 98—99,5° (из водн. CH_3OH). Взаимодействием 1 *г* **IV** на 1 *г* Na-порошка в $HCOOC_2H_5$ (—4°, в токе N_2) получен 4,7-диокси-5,8-диметоксиизофлавон (**V**), выход 0,2 *г*, т. пл. 274—275° (из CH_3OH). Нагреванием 0,6 *г* **III** с 0,6 *г* Cu-порошка в хинолине (10 мин., 230—240°, атмосфера N_2) получен **I**, выход 0,1 *г*, т. пл. 241—242° (из этилацетата); он же образуется при нагревании **V** с $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ (1 час., 100°); триацетат **I**, т. пл. 167° (из водн. CH_3OH). В. Гуревич

57642. О строении эхинулина. Куилико, Кардани, Пьоцци (Sulla struttura dell'echinulina. Quilico Adolfo, Cardani Cesare, Piozzi Franco), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat e natur., 1957, **22**, № 4, 411—417 (итал.)

На основании нижеследующих данных для эхинулина (I) и гидроэхинулина (II) (см. РЖХим, 1955, 52049; 1957, 54505) предложены ф-лы (**Ia**) и (**IIa**). При окислении CH_3CO_3H (~20°) продукт пиролиза **II**, $C_{22}H_{35}N$, с хорошим выходом дает к-ту (**III**), строение которой подтверждается ИК-спектром ее метилового эфира, а также гидролизом **III** до $C_2H_5C(CH_3)_2COOH$. При восстановлении **I** и **II** посредством $LiAlH_4$ образуются соответственно дезоксиэхинулин (**IV**) и дезоксигидроэхинулин (**V**), отличающиеся от **I** и **II** отсутствием обеих кетогрупп в пиперазиновом кольце. При восстановлении над PtO_2 в CH_3COOH **IV** поглощает 3 моля H_2 и переходит в **V**. Кипячение **V** с HBr (*d* 1,48) приводит к $BrC(CH_3)_2C_2H_5$, выход 50%. При действии $NaNO_2$ в лед. CH_3COOH на холоду **V** образует динитрозомононитропроизводное, $C_{28}H_{44}N_3(NO)_2$-NO_2 **VI**), которое при обработке HCl в эфире теряет NO-группы с образованием NOCl. Наиболее вероятным является расположение NO_2-группы в положении 3 индольной системы, а NO-групп при атомах азота пиперазинового кольца **VI**. Взаимодействие $NaNO_2$ в CH_3COOH с **I** и **II** приводит к соответствующим мононитропроизводным (**VII**), т. пл. 226—228°, и (**VIII**), α-форма, т. пл. 225°, β-форма, т. пл. 261—262° (обе формы переходят друг в друга при кристаллизации

Ia, IIa — III, IX

Ia, IIa, III, IX X=CR″CONHCHCH₂CONH; **Ia** $R=C(CH_3)_2CH=CH_2$, $R'+R''=C_{10}H_{18}$, R′ или $R''=C_4H_7$; **IIa** $R=C(CH_3)_2C_2H_5$, $R'+R''=C_{10}H_{22}$, R′ или $R''=C_4H_9$; **III** $R'+X=C_9H_{20}$; **IX** $R'+R''=C_{10}H_{22}$.

или плавлении и являются по-видимому, полиморфными модификациями). **VIII** образуется также при гидрировании **VII** над PtO_2 в CH_3COOH (обычные т-ра и давление). **II** окисляется CH_3CO_3H до к-ты (**IX**), которая при гидролизе HBr не образует $BrC(CH_3)_2C_2H_5$, а дает лишь L(+)-аланин и $C_2H_5C(CH_3)_2COOH$. Это свидетельствует о том, что остаток $C(CH_3)_2C_2H_5$, отщепляющийся при действии HBr на **II**, находится в положении 2 индольной системы **II**. Строение **IV**, **V**, **VI**, **VII** и **VIII** подтверждено ИК-спектрами. С. Завьялов

57643. Синтез некоторых производных гемипинимида на основе опиановой кислоты. Брасюнас (Kai

kuriu hemipinimido darinių sintezė panaudojant opianinę rūgštį. Brasiūnas V.), Kauno med. inst. darbai, Тр. Каунасск. мед. ин-та, 1957, **5**, 225—230 (лит.; рез. русск.)

25 *г* технич. опиановой к-ты в 90 *г* р-ра NaOH (*d* 1,25) окисляют 315 *мл* 4%-ного $KMnO_4$, перемешивают 5 час. при т-ре ~ 20°, фильтруют, подкисляют, получают гемипиновую к-ту (**I**), выход 81%, т. пл. 176—177°. Смесь 40 *мл* конц. CH_3COOH, 17 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и 16,95 *г* **I** нагревают 1,5—2 часа при 160—180°, получают имид **I** (**II**). При добавлении к р-ру 2,07 *г* **II** в 120 *мл* абс. спирта р-ра 0,56 *г* KOH в 2 *мл* 75%-ного спирта выпадает гемипинимид калия (**III**), выход 72,7%. Смесь 7,35 *г* **III** и 4,1 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ в 35 *мл* абс. спирта перемешивают 11 час. при 90—95°, фильтруют, упаривают в вакууме (4 *мм*), обрабатывают спирт. HCl, фильтруют, обрабатывают, эфиром, получают хлоргидрат N-β-диэтиламиноэтилгемипинимида, т. пл. 169—170°, аналогично получен хлоргидрат N-γ-диэтиламинопропилгемипинимида, т. пл. 179—180°. Хлоргидраты N-диалкиламиноалкилгемипинимидов не вызывают поверхностной анестезии роговицы глаза кролика в виде 0,1% и 1%-ного водн. р-ра. Л. Я.

57644. **Определение строения гербиполина — нового пуринового основания животного происхождения.** **Аккерман, Лист** (Konstitutionsermittlung des Herbipolins, einer neuen tierischen Purinbase. Ackermann D., List P. H.), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1957 (1958), **309**, № 4-6, 286—290 (нем.; рез. англ.)

Выделенный из кремнистой губки *Geodia gigas* гербиполин (**I**), $C_7H_9ON_5$ (см. РЖХимБх, 1958, 11310) т. пл. 315°, является 7,7-диметил-2-амино-6-оксипурином, имеющим строение бетаина. При нагревании **I** с конц. HCl-к-той (12 час., 190°) образуются глицин (**II**), саркозин и диметил-**II**. Окислением **I** ($KMnO_4$ + + 2 н. H_2SO_4, 2 часа, 64° или $NaClO_3$ + HCl-к-та) получен гуанидин. При введении мыши подкожно **I** выводится с мочой. Приведены кривые ИК-спектров **I** и гуанина. Я. Штейнберг

57645. **Составные части** *Ecballium elaterium* L. **II. α-Элатерин. Лави, Шинай** (The constituents of *Ecballium elaterium* L. II. α-Elaterin. Lavie David, Szinai Shlomo), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 3, 707—710 (англ.)

Изучены О-функции α-элатерина $C_{32}H_{44}O_8$ (α-**I**). Найдено, что **I**, β-**I** и элатеридин $C_{30}H_{42}O_7 \cdot H_2O$ (**II**) при введении в брюшину активны против саркомы 37, привитой в ноги мышей. Пиролиз **I** приводит к новому в-ву пироэлатерину $C_{30}H_{40}O_8$ (**III**). Из 100 *кг* плодов *E. elaterium* L. отжимают 40 *л* сока; из него за 12 час. выделяется 190 *г* осадка — «элатерия» (ЭЛ). Из 50 *г* ЭЛ экстракцией $CHCl_3$ (48 час.) с упариванием до 50 *мл* и разбавлением 50 *мл* петр. эфира получают **I**, т. пл. 232—233° (разл.; из CH_3OH), [α]*D* —59° (*c* 0,7; хлф.), образует аморфные *трис*-2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) с нечеткой т-рой плавления и хиноксалинпроизводное (ХПР). Смесь 20 *мл* 1 н. NaOH с р-ром 2 *г* **I** в 300 *мл* спирта (~ 15 час., ~20°) подкисляют CH_3COOH, упаривают в вакууме, выход неочищ. **II** 1,8 *г*, т. пл. 134—135° (из сп.-воды), [α]*D* +7° (*c* 1,5; хлф.). *Бис*-ДНФГ **II**, т. пл. 222° (раз.; из сп.); ХПР **II** аморфно. В **I** и **II** найдено по 3 C—CH_3-группы. Кипячение (3 часа) **I** или **II** с 2%-ным NaOH приводит к экбалловой к-те (**IV**), т. пл. 251—252° (разл.; из водн. CH_3OH), [α]*D* —58° (*c* 1; ацетон). Метиловый эфир (МЭ) **IV** (из 0,4 *г* **IV** + CH_2N_2), выход 0,3 *г*, т. пл. 210—212° (разл.; из эф.-петр. эф.). Восстановление 450 *мг* МЭ **IV** ($LiAlH_4$) приводит к гликолю (**V**), выход 200 *мг*, т. пл. 149—150° (разл.). В **I** имеется группировка диосфенола, связанная с 6-членным циклом; в **IV** она образует кольцо циклопентанола. Смесь 1 *г* **I**, 3 *г* K_2CO_3 и 5 *г* CH_3J в 30 *мл* ацетона кипятят 3 дня (ток N_2) с добавлением CH_3J, выделяют МЭ **I**, $C_{33}H_{46}O_8 \cdot H_2O$ (**VI**), выход 0,9 *г*, т. пл. 116—118° (из сп.-воды). Диацетат **I**, $C_{36}H_{48}O_{10} \cdot 0{,}5\,H_2O$ (**VII**) получают кипячением (2 часа) 1 *г* **I** с 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход 0,9 *г*, т. пл. 124—126° (из сп.-воды). Диацетат **II**, $C_{34}H_{46}O_9$, т. пл. 136—138° (из сп.-воды). При нагревании **I** (260°, в токе N_2 или в вакууме) отщепляется 1 моль CH_3COOH; при добавлении воды к р-ру плава в CH_3OH выделяется **III**, т. пл. 292—294° (из водн. CH_3OH), [α]*D* —21° (*c* 0,28; хлф.); *бис*-ДНФГ, т. пл. 285—287°: диоксим, т. пл. 219—221° (обе из сп.-воды). Приведены данные УФ-спектров **I, II, IV**, ХПР **I**, ХПР **II**, ИК-спектров **I, II, IV, VII**. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8240. А. Лютенберг

57646. **Составные части** *Ecballium elaterium* L. **III. Элатерицин А и В. Лави, Вильнер** (The constituents of *Ecballium elaterium* L. III. Elatericin A and B. Lavie David, Willner David), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 3, 710—714 (англ.)

Из сока плодов *Ecballium elaterium* L. после выделения «элатерия» (см. пред. реф.) эфиром извлечена смесь двух новых в-в: элатерицинов А и В, $C_{28}H_{42}O_7$ (**I-A, I-B**), выход 0,3—0,5%; они идентичны кукурбитацинам D и I и проявляют очень высокую активность против опухолей. Разделение **I-A** и **I-B**: 1) хроматографией на SiO_2/целите из смеси этилацетата-C_6H_6 (1 : 1), насыщ. $HCONH_2$; выход **I-B** из 1 *г* смеси 0,22 *г*. т. пл. 148—149° (разл.; из этилацетата-бзл.), [α]*D* —52° (*c* 1,56; хлф.), выход **I-A** 0,55 *г*, т. пл. 150—152° (разл.). [α]*D* +46° (*c* 1,40; хлф.); 2) р-р 10 *г* смеси в 1,5 *л* эфира + немного CH_3OH встряхивают с 4%-ным водн. р-ром KOH; из эфирного р-ра выделяют 5,2 *г* неочищ. **I-A**, из подкисленного водн. слоя выделяют 3,3 *г* неочищ. **I-B**. Диацетат **I-B** (**II**), т. пл. 249—250° (из хлф.-петр. эф.), [α]*D* —78° (*c* 0,7; хлф.). Триацетат **I-B** (**III**) получают при кипячении (5 час.) 700 *мг* **I-B** с 35 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 1,7 *г* CH_3COONa, выход 600 *мг*, т. пл. 140—142° (из водн. CH_3OH), [α]*D* +48° (*c* 1,10; хлф.). Метиловый эфир **I-B** (**IV**) образуется при кипячении (72 часа, ток N_2) р-ра **I-B** в ацетоне с K_2CO_3 + + CH_3J, т. пл. 217—218° (из ацетона-петр. эф.), [α]*D* —62° (*c* 1,7; хлф.); диацетат **IV**, т. пл. 251—252° (из хлф.-петр. эф.). Кипячением р-ра **I-B** и *o*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в спирте получено аморфное хиноксалинпроизводное (**V**). Гидрированием **I-B** в спирте над 5%-ным Pd/C получены: дигидро-**I-B** (**VI**), т. пл. 140—143° (разл.; из бзл.-петр. эф.), [α]*D* —22° (*c* 0,9; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон **VI**, т. пл. 186—188° (разл.; из C_4H_9OH); и тетрагидро-**I-B**, $C_{28}H_{46}O_7$ (**VII**), т. пл. 113—116° (из ксилола-петр. эф.), [α]*D* +32° (*c* 1,5; хлф.); $C_{28}H_{46}O_7 \cdot 0{,}5\,H_2O$, т. пл. 174—176° (из разб. CH_3OH). Гексагидро-**I-B**, $C_{28}H_{48}O_7 \cdot 2H_2O$ (**VIII**) образуется при гидрировании спирт. р-ра **I-B** над скелетным Ni (72 часа, 4,5 *ат*), т. пл. 156—157° (водн.), [α]*D* +49° (*c* 1,55; хлф.); тетраацетат **VIII**, т. пл. 135—140° (разл.; оба из водн. CH_3OH). Восстановление **VIII** по видоизмененному методу Кижнера — Вольфа (РЖХим, 1956, 50866) приводит к аморфному в-ву с частично восстановленной CO-группой. При кипячении 5 *г* **I-B** в 125 *мл* спирта с 125 *мл* 8%-ного р-ра NaOH (7 час., ток N_2) происходит перегруппировка типа бензиловой к-ты (как при образовании экбалловой к-ты), выделяют элатерициновую к-ту, $C_{28}H_{44}O_8$, выход 2,5 *г*, т. пл. 140—143° (разл.; из толуола-петр. эф.), с CH_2N_2 образует аморфный метиловый эфир (**IX**). При нагревании (60 час.) 1,8 *г* **IX** с 3,5 *г* $LiAlH_4$ в эфире образуется элатерицинол (**X**), выход 1,2 *г*, т. пл. 127—130° (из ксилола), который действием HJO_4 превращен в *нор*-элатерицинон (**XI**). Приведены данные УФ-спектров **I-A, I-B, IV, V, VI, VIII**; ИК-спектров **I-A, I-B, II, VIII, X, XI**.

Отмечено присутствие в I-B ядра фурана, в XI — циклопентанона. А. Лютенберг

57647. Синтезы протогиперицина и гиперицина из эмодинантрона-9. Брокман, Эггерс (Synthese des Proto-hypericins und Hypericins aus Emodinanthron-(9). Brockmann Hans, Eggers Heinrich), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 547—553 (нем.)

Протогиперицин (I) и гиперицин (II) могут быть получены окислением эмодинантрона-9 (III) O_2 воздуха. Вероятно, биосинтез I и II близок к этой схеме. Через взвесь 0,5 *г* III в 2 *мл* пиридина и 0,2 *мл* пиперидина пропускают (20 мин., 100°) ток воздуха, вливают р-р в 0,1 *л* 0,2 н. HCl, отделяют осадок, извлекают его в атмосфере N_2 диоксаном, хроматографируют на $CaSO_4$, промывают диоксаном, 3-ю зону вымывают CH_3OH, р-р концентрируют, продукт растворяют в 2 *мл* диоксана и осаждают CH_3OH I; облучением ацетонового р-ра I получают II. Д. Витковский

57648. Химическая структура гиббереллинов. VII. Китамура, Сэта, Такахаси, Каварада, Сумики. VIII. Сэта, Китамура, Такахаси, Сумики. IX. Такахаси, Сэта, Китамура, Каварада, Сумики (Chemical structure of gibberellins. VII—IX. Kitamura Hiroshi, Seta Yasuo, Takahashi Nobutaka, Kawarada Akira, Sumiki Yusuke), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 1, 71—76 (англ.)

VII. Химическими и спектральными методами показано наличие в гиббереллине A_1 (I), гиббереллине A_2 (II) и гибберелловой к-те (III) лактонного кольца, COOH-группы, *втор*- и *трет*-OH-групп. При дегидрировании с Se I дает 1,7-диметилфлуорен, а II производное флуорена, т. пл. 85—90°. При одинаковом углеродном скелете число C=C-связей в I = 1, в II 0, в III 2. Каталитич. гидрированием метилового эфира I (МЭ I) получена смесь двух стереоизомерных дигидропроизводных, т. пл. 235—237°; из МЭ III образуется соответственно ~30% МЭ дигидро-I и ~40% новой к-ты. Высказано предположение о винильном или аллильном положении двойной связи в III по отношению к C—O-связи лактонного кольца.

I R=OH, R′=CH_2
IV R=CH_3, R′=O
V R=CH_2Br, R′=O

VIII. При озонолизе I получены HCHO, HCOOH, нейтр. в-во $C_{19}H_{24}O_7$ (IV), т. пл. 135° (после затвердевания 170°) и к-та $C_{19}H_{24}O_8$ (V), т. пл. 98°; метиловый эфир, т. пл. 169°. Судя по ИК-спектрам (приведены данные), IV является 5-членным, а V 6-членным циклич. кетоном: в IV и V имеются лактонная и COOR-группы, а в V, кроме того, COOH- и OH-группы. Действием H_2O_2 IV окисляется до V. По-видимому, IV является α-кетолом. Продукт восстановления IV $NaBH_4$, т. пл. 95—100°, окисляется HJO_4 в альдегид. Моноацетат метилового эфира V, т. пл. 195°. При дегидрировании с Se из I образуется 1,7-диметилфлуорен, а из V 1-метил-7-оксифлуорен при Se-дегидрировании V. Этим определяется частичное строение I (расположение других групп неясно); оно отвечает перегруппировке Вагнера — Мейервейна при превращении I в гиббереллин C (VI) в присутствии H+ или Br−.

IX. В присутствии к-т I, $C_{19}H_{24}O_6$, т. разл. 232—235°, изомеризуется в VI, $C_{19}H_{24}O_6 \cdot H_2O$, т. разл. 252—254°. В щел. среде I превращается в свой эпимер — *псевдо*-I, т. пл. 225—227°, а VI в свой эпимер — *изо*-I, т. разл. 260—262°. В присутствии к-т из *псевдо*-I образуется *изо*-I. Взаимодействием I с диоксанбромидом получен монобромид (VII); другой монобромид образуется при бромировании VI в CH_3COOH (60°). Даны частичные структурные ф-лы I, VI и VII. Г. Воробьева

57649. Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. XLVII. Синтез α-дигидрокаиновой кислоты. 2. Уэянаги, Нава, Накамори, Сугава, Уэно (Ueyanagi Jisaburo, Nawa Hayao, Nakamori Ritsuo, Sanno Yasushi, Sugawa Toshio, Ueno Yoshio), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 608—612 (японск.; рез. англ.)

6 *г* диэтилового эфира 2-оксо-5-изопропилпиперидинмалоновой-4 к-ты (I к-та) (II) с Br_2 дают 5 *г* α-бром-II (III), т. пл. 96—97°. 3,8 *г* III омыляют KOH с последующим декарбоксилированием в α-бром-2-оксо-5-изопропилпиперидинуксусную-4 к-ту (IV), выход 1,2 *г*, т. пл. 182°. 2 *г* IV со спиртом, HCl дают этиловый эфир IV (V), выход 1,6 *г*, т. пл. 75°. I с Br_2 (40—50°) превращается в *x*-дибромсоединение $C_{10}H_{15}O_3NBr_2$, выход 0,9 *г*, т. пл. 210° (разл.). 2,7 *г* моноэтилового эфира I с Br_2 дают моноэтиловый эфир α-бром-I (VI), выход 2 *г*, т. пл. 108° (разл.). При декарбоксилировании VI образуются этиловый эфир IV (VII), т. пл. 103—104°, и V, т. пл. 75°. VII при омылении изомеризуется в IV. 0,9 *г* III при обработке KOH дают DL-2-карбокси-4-изопропилпирролидинуксусную-3 к-ту (VIII), выход 0,1 *г*, т. пл. 254° (разл.). Аналогично V и VII с KOH превращаются в VIII. VIII при оптич. расщеплении дает L-α-дигидрокаиновую к-ту (IX), т. пл. 270° (разл.), идентифицирована с IX, полученной восстановлением природной α-каиновой к-ты. Приведены кривые ИК-спектров IX. Сообщение XLVI см. РЖХим, 1958, 43549. Г. Челпанова

57650. Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. XLVIII. Синтез α-каиновой кислоты. 1. Уэянаги, Нава, Накамори, Санно, Утибаяси, Танака, Уэно, Тацуока (Ueyanagi Jisaburo, Nawa Hayao, Nakamori Ritsuo, Sanno Yasushi, Uchibayashi Masao, Tanaka Kuniyoshi, Ueno Yoshio, Tatsuoka Sueo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 613—617 (японск.; рез. англ.)

Синтезированы 2 изомера 2-карбокси-4-(1-метил-2-этоксиэтил)-пирролидинуксусной-3 к-ты (Ia, б) через диэтиловый эфир 2-оксо-5-(1-метил-2-этоксиэтил)-пиперидинмалоновой-4 к-ты (II). 100 *г* этилового эфира 2-циано-3-метил-4-этоксимасляной к-ты с 240 *мл* 10%-ного NaOH (10—15°, 2 часа) омыляют в к-ту (III), выход 78 *г*, т. кип. 146—147°/2 *мм*. Из 140 *г* III с $SOCl_2$ получают 154 *г* хлорангидрида III (IV). IV конденсируют с 263 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$, получают диэтиловый эфир 2-циано-3-метил-4-этоксибутироилмалоновой к-ты (V), выход 165 *г*, т. кип. 150—152°/2 *мм*. 165 *г* V омыляют и декарбоксилируют (110—120°), получают этиловый эфир 2-циано-3-метил-4-этоксибутироилуксусной к-ты (VI), выход 54 *г*, т. кип. 130—132°/2 *мм*. 12 *г* VI восстанавливают в 4-окси-5-(1-метил-2-этоксиэтил)-пиперидон-2 (VII), выход 7 *г*, т. кип. 179—181°/0,07 *мм*. 7 *г* VII при кипячении с 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ дают 1-ацетил-5-(1-метил-2-этоксиэтил) -3,4-дигидропиперидон-2 (VIII), выход 5 *г*, т. кип. 123—127°/2 *мм*. 22 *г* VIII конденсируют с 32 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$, получают II, выход 21 *г*, т. кип. 198—203°/0,05 *мм*. 7 *г* II при омылении 1 молем KOH (50°) дают 2 изомера моноэтилового эфира II (IX): 1,8 *г*, т. пл. 137° (разл.) (IXa), и 0,6 *г* т. пл. 118—121° (разл.) (IXб). II 2 молями NaOH (50—60°) омыляют в производное малоновой к-ты (X): 3,4 *г*, т. пл. 157° (разл.) (Xa), и 0,9 *г*, т. пл. 137° (разл.) (Xб). 300 *мг* Xa при декарбоксилировании дают

2-оксо-5-(1-метил-2-этоксиэтил)- пиперидинуксусную-4 к-ту (XIa), выход 250 *мг*, т. пл. 145°. Аналогично из 500 *мг* Xб получают 400 *мг* **XIб**, т. пл. 92°. 1,43 *г* **Xa** с Br_2 (50—60°) дают дибромпроизводное **XIa**, $C_{12}H_{19}O_4NBr_2$ (XIIa), выход 1 *г*, т. пл. 187° (разл.). Аналогично из 800 *мг* Xб получают 550 *мг* **XIIб**, т. пл. 204° (разл.). Соединения IXa, IXб, и **Xa, Xб** являются стереоизомерами относительно атома C, связанного с этоксиметильной группой. Предполагается, что боковые цепи в положении $C_{(4)}$ — $C_{(5)}$ имеют *транс*-конфигурацию. Из 3,4 *г* II с Br_2 получают 4,2 *г* диэтилового эфира α-бром-X (XIII). XIII с 2 молями NaOH дает α-бром-XIб (XIVб), выход 0,4 *г* (из 11 *г* **XIII**), т. пл. 173°. Из 0,3 *г* **XIVб** с KOH или $Ba(OH)_2$ получают **Iб**, выход 0,1 *г*, т. пл. 235° (разл.). 12,2 *г* **XIII** с избытком KOH дают 1 *г* IIa, т. пл. 219° (разл.), и **IIб**. Г. Челпанова

57651. **Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. XLIX. Синтез α-каиновой кислоты. 2. Уэянаги, Нава, Хондзё, Накамори, Танака, Уэно, Тацуока** (Ueyanagi Jisaburo, Nawa Hayao, Honjo Mikio, Nakamori Ritsuo, Tanaka Kuniyoshi, Ueno Yoshio, Tatsuoka Sueo). Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 6, 618—621 (японск.; рез. англ.)

Омыление 5,2 *г* 2-карбокси-4-(1-метил-2-этоксиэтил)-пирролидинуксусной-3 к-ты 25 *мл* 48%-ной HBr дает 2-карбокси- 4-(1-метил- 2-оксиэтил)- пирролидинуксусную-3-к-ту (I), выход 4,1 *г*, т. пл. 235° (разл.). 9,5 *г* I обрабатывают 95 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl, и затем 6,2 *г* $ClCOOC_2H_5$. Получают метиловый эфир 1-карбэтокси-2-карбометокси-4-(1-метил-2-оксиэтил)- пирролидинуксусной-3 к-ты (II), выход 5,7 *г*, т. кип. 210°/0,8 *мм*. 6,6 *г* II обрабатывают PBr_3 (2—4°), перегоняют в вакууме и получают метиловый эфир DL-1-карбэтокси-2-карбометокси- 4- изопропенилпирролидинуксусной-3 к-ты (III), выход 1 *г*, т. кип. 150—155°/0,15 *мм*. 0,7 *г* III омыляют NaOH в DL-α-каиновую к-ту (DL-**IV**), выход 0,3 *г*, т. пл. 232° (разл.). При расщеплении 240 *мг* DL-IV с 300 *мг* *l*-эфедрина получают L-**IV**, т. пл. 250° (разл.), $[\alpha]^{17}D$ —15° (*c* 1; вода), идентифицирована с природной к-той, и **IV**, т. пл. 250° (разл.). Приведены кривые ИК-спектров DL-**IV** и L-**IV**. Г. Челпанова

57652. **Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. L. Синтез диэтилового эфира 2-оксо-5-изопропилпиперидинмалоновой-4 кислоты. Санно** (Sanno Yasushi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 6, 622—625 (японск.; рез. англ.)

Разработан метод синтеза диэтилового эфира 2-оксо-5-изопропилпиперидинмалоновой-4 к-ты (I), промежуточного продукта в синтезе дигидрокаиновой к-ты (см. РЖХим, 1958, 43549). 165 *г* $NaOCH{=}CHCOOC_2H_5$ (Deuschel W., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1587) конденсируют с 135 *г* $CH_2(CN)COOC_2H_5$ (II). Избыток II отгоняют при 100°/3 *мм*. Получают $CH(COOC_2H_5)(CN)CH{=}{=}CHCOOC_2H_5$ (III), выход 100 *г*. 100 *г* **III** со 120 *г* $(CH_3)_2CHJ$ в присутствии C_2H_5ONa дают $(CH_3)_2CHC(COOC_2H_5)(CN)CH{=}CHCOOC_2H_5$ (**IV**), выход 50 *г*, т. кип. 143—145°/3 *мм*, и соединение с т. пл. 81°. 195 *г* IV при омылении KOH и декарбоксилировании дают $(CH_3)_2CHCH(CN)CH{=}CHCOOC_2H_5$ (**V**), выход 28 *г*, т. кип. 113—114°/7 *мм*; димер **V**, $(C_{10}H_{15}O_2N)_2$ (**VI**), выход 46 *г*, т. кип. 170—172°/1 *мм*, и $(CH_3)_2CHCH(CN)CH{=}{=}CHCOOH$ (VII). **IV** с Na_2CO_3 дает **VII**, т. пл. 210°. 32 *г* VII со спиртом, H_2SO_4 дают 20 *г* **V**. Из **VII** (150°) получают 3-изопропилглутаконимид (**VIII**) (РЖХим, 1954, 32381), т. кип. 130—132°/1 *мм*, т. пл. 138°. 5 *г* VIII восстанавливают в 3-изопропилглутаримид, выход 3,5 *г*, т. пл. 130°. V восстанавливают в $(CH_3)_2CHCH(CN)CH_2CH_2COOC_2H_5$, т. кип. 90—91°/0,5 *мм*. 3,7 *г* **V** конденсируют с 6,4 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (РЖХим, 1953, 1684) получают $(CH_3)_2CHCH(CN)CH[CH(COOC_2H_5)_2]CH_2COOC_2H_5$ (**IX**), выход 2,4 *г*, т. кип. 165°/1 *мм*. Аналогично из 1,8 *г* **VI** получают 2 *г* **IX**. 2,5 *г* **IX** восстанавливают скелетным Ni (135°, 110 *ат*, 3 часа). Получают **I**, выход 1 *г*, т. пл. 100°. Наряду с **I** образуются побочные продукты: этиловый эфир 2-оксо-5-изопропилпиперидинуксусной-4 к-ты (**X**), т. кип. 185°/0,8 *мм*, т. пл. 74—75°, и этиловый эфир 2-оксо-3-карбэтокси-5-изопропилпиперидинуксусной-4 к-ты (**XI**), т. кип. 195°—197°/0,6 *мм*. **XI** с 20%-ной HCl-к-той дает 2-оксо-5-изопропилпиперидинуксусную-4 к-ту (**XII**), т. пл. 156—157°. **I** KOH омыляют в **XII**. Этерификация **XII** спиртом, HCl дает **X**. Дана кривая ИК-спектра **V**. Г. Ч.

57653. **Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. LI. Синтез диэтилового эфира 2-оксо-5-(1-метил-2-этоксиэтил)-пиперидинмалоновой-4-кислоты и диэтилового эфира 2-оксо-5-(1-метил-2-диметиламиноэтил)- пиперидинмалоновой-4 кислоты. Санно** (Sanno Yasushi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 626—629 (японск.; рез. англ.)

По методу синтеза производных пиперидона-2 (см. РЖХим, 1958, 57650) синтезированы промежуточные продукты для синтеза каиновой к-ты: диэтиловый эфир (ДЭ) 2-оксо-5-(1-метил-2-этоксиэтил)-пиперидинмалоновой-4 к-ты (**Ia**) (см. пред. реф.) и ДЭ 2-оксо-5-(1-метил-2-диметиламиноэтил)- пиперидинмалоновой 4 к-ты (**Iб**). 57,2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ при 0° конденсируют с 31,2 *г* 1-этоксипропанола-2. Получают 1-этокси-2-(*n*-тозилокси)-пропан (**II**), выход 63 *г*. Из 60 *г* **II** (70—80°, 5 час.) получают 1-этокси-2-йодпропан (**IIIa**), выход 30 *г*, т. кип. 60—61°/25 *мм*. $CH(COOC_2H_5)(CN)CH{=}{=}CHCOOC_2H_5$ (**IV**) с $(CH_3)_2CHJ$ дает ДЭ 4-циан-4-изопропилглутаконовой к-ты. При конденсации 94 *г* **IV** с 100 *г* **IIIa** (130°, 8 час.) получают 2 фракции, из которых выделяют ДЭ 4-циан-4-(1-метил-2-этоксиэтил)-глутаконовой к-ты (**Va**), т. кип. 140—165°/1,5 *мм*, т. пл. 81°, и этиловый эфир 4-циан-5-метил-6-этоксигексен-2-овой-1 к-ты (**VIa**), выход 4,5 *г*. т. кип. 113—115°/1,5 *мм*. 20 *г* **Va** с KOH дают 3 *г* **VIa** и 4-циан-5-метил-6-этоксигексеновую-2 к-ту (**VIIa**), т. пл. 210°. **VIIa** с C_2H_5OH и H_2SO_4 дает **VIa**. 8,5 *г* **VIa** в присутствии C_2H_5ONa конденсируют с 12 *мл* $CH(COOC_2H_5)_2$ (6 час.), получают ДЭ (1-карбэтоксиметил-2-циан-3-метил-4-этоксибутил)-малоновой к-ты (**VIIIa**), выход 8 *г*, т. кип. 190°/1,5 *мм*. 5 *г* **VIIIa** восстанавливают с 5 *г* скелетного Ni, с 0,5 *мл* триметиламина (140°, 135 *ати*, 4 часа). Получают **Ia**, т. кип. 220°/0,2 *мм*. 10,3 *г* диметиламинопропанола-2 с 12 *мл* 48%-ной HBr дают бромгидрат N,N-диметил-2-бромпропиламина (**IIIб**), выход 20 *г*, т. пл. 180°. Из 20 *г* **IV** и *трет*-C_4H_9OK (из 3,9 *г* K и 150 *мл* *трет*-C_4H_9OH) (95°, 4 часа) получают ДЭ 4-циан-4-(1-метил-2-диметиламиноэтил)-глутаконовой к-ты (**Vб**), выход 5,0 *г*, т. кип. 135—145°/0,3 *мм*. 200 *г* **IV**, C_2H_5ONa, 320 *г* **IIIб** (60—70°, 2 часа) дают 65 *г* **Vб**. Из 96 *г* **IV**. 134 *г* **IIIб** (140°, 15 час.) получают этиловый эфир 4-циан-5-метил-6-диметиламиногексен-2-овой к-ты (**VIб**), выход 15,3 *г*, т. кип. 126°/1 *мм*. Из 4 *г* **Vб** с KOH получают 2 фракции: 1,5 *г* с т. кип. 93—98°/0,2 *мм* и 0,9 *г* с т. кип. 190—195°/0,2 *мм*. 14 *г* **VIб** конденсируют, как обычно, с 16 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5ONa и получают ДЭ (1-карбэтоксиметил-2-циан-3-метил-4-диметиламинобутил)- малоновой к-ты (**VIIIб**), выход 12 *г*, т. кип. 165—167°/0,08 *мм*; йодметилат, т. пл. 173—174° (разл.). 16 *г* **VIIIб** восстанавливают с 8 *г* скелетного Ni и триметиламином (140°, 150 *ати*, 3 часа) в **Iб**, выход 13 *г*, т. кип. 140—150°/0,001 *мм*. Наряду с **Iб** образуется этиловый эфир 2-оксо-5- (1-метил-2-диметиламиноэтил)- пиперидинуксусной-4 к-ты, т. кип. 195°/0,1 *мм*. Г. Челпанова

57654. **Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. LII. Синтез производных**

этилового эфира пирролинкарбоновой-2 кислоты. Осуги (Osugi Kunizo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 630—634 (японск.; рез. англ.)

CH_3CHO или *изо*-C_3H_7CHO конденсируют по методу Клайзена — Шмидта с ацетоном в среде NaOH. Получают $RCH(OH)CH_2COCH_3[R=CH_3$ или $(CH_3)_2CH]$ (I). I по способу Гибберта с J_2 или $NaHSO_4(-H_2O)$ превращают в $RCH=CHCOCH_3$ (II) J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2721). 0,2 моля II ($R = CH_3$), 0,2 моля NO_2CH_2-$COOC_2H_5$ (III) (Feuer и др., J. Amer. Chem. Soc.,1949, 71, 3078; Steinkopf, Liebigs Ann. Chem., 1923, 434, 21; Arndt, Rose, J. Chem. Soc., 1935, 1), 4 *мл* пиперидина (Connor, McClellan, J. Organ. Chem., 1937, 3, 570) дают этиловый эфир (ЭЭ) 2-нитро-3-метил-4-ацетилмасляной к-ты (IV), выход 78,3%, т. кип. 124°/2,5 *мм*. 0,05 моля IV восстанавливают со скелетным Ni (25°, 40 *ати*, 1 час) в ЭЭ 3,5-диметилпирролинкарбоновой-2 к-ты (V), выход 85%, т. кип. 72°/2 *мм*, $n^{23,5}D$ 1,4500; пикролонат, т. пл. 135°. 0,2 моля 5-метилгексен-3-она-2 (Eccott, Linstead, J. Chem. Soc., 1930, 905) с 0,2 моля пиперидина дают 4-(1-пиперидил)-5-метилгексанон-2 (VI), выход 72%, т. кип. 87°/1,5 *мм*. 0,05 моля 5-метилгексен-3-она-2, 0,05 моля III, 1 *мл* пиперидина (56 час.) дают ЭЭ 2-нитро-3-изопропил-4-ацетилмасляной к-ты (VII), выход 52%, т. кип. 124—126°/0,8 *мм*. Из 0,05 моля VI с 0,05 моля III получают VII с выходом 67%. 7 *г* VII восстанавливают со скелетным Ni (32°, 40 *ати*, 1 час). Получают ЭЭ 3-изопропил-5-метилпирролинкарбоновой-2 к-ты, выход 54%, т. кип. 90°/2 *мм*, $n^{25,6}D$ 1,4495. 1 *г* V восстанавливают над 50 *мг* PtO_2. Получают ЭЭ 3,5-диметилпирролидинкарбоновой-2 к-ты, выход 0,8 *г*, т. кип. 105°/23 *мм*. 0,1 моля 3-диметиламинометилбутанона-2 конденсируют с 0,1 моля III. Получают ЭЭ 2-нитро-4-ацетилвалериановой к-ты (VIII), выход 80%, т. кип. 130°/3 *мм*. 0,05 моля VIII (скелетный Ni, 32°, 40 *ати*, 2 часа) дают ЭЭ 4,5-диметилпирролинкарбоновой-2 к-ты, выход 86%, т. кип. 81°/3 *мм*, $n^{30}D$ 1,4485. Г. Челпанова

57655. **Изучение химии лишайников. II. Химические компоненты** ***Haematomma ventosum*** **(L.) Mass. var.** ***lapponicum*** **(Räs.).** Сульберг (Studies on the chemistry of lichens. II. Chemical components of *Haematomma ventosum* (L.) Mass. var. *lapponicum* (Räs.). Solberg Yngve Johannes), Acta chem. scand., 1957, 11, № 9, 1477—1484 (англ.)

Из 1 *кг H. ventosum* эфиром извлечено 24,5 *г* уснинновой к-ты и 3,7 *г* диварикатовой к-ты, а также (частично) тамноловая к-та (I); она же выделена при последующей экстракции материала ацетоном. Общий выход I 17,7 *г*, т. пл. 210—212° (разл.; из диоксана), кристаллизуется с 1 молекулой р-рителя. Кроме I, из ацетоновой вытяжки получено 23 *мг* декарбокситамноловой к-ты $C_{18}H_{16}O_9$, и часть новой «вентозовой» к-ты $C_{22}H_{44}O_6$ (II). Остальная часть II выделена извлечением остатка материала 96%-ным спиртом; общий выход II 0,8%, т. пл. 183° (из диоксана, сп. и лед. CH_3COOH). Из II при ацетилировании в пиридине образуется стекловидный тетраацетат, т. пл. 54°, а при взаимодействии с *n*-фенилазобензоилхлоридом (в пиридине, кипячение 1 час) — в-во $C_{74}H_{76}O_{10}N_8$, т. пл. 153—157° (из бзл.-сп.). При восстановлении II (HJ-к-той, затем Zn в CH_3COOH) образуется бегеновая к-та (III). По-видимому, II является тетраокси-III. В *Parmelia centrifuga, Cetraria nivalis* и *Cladonia alpestris* также содержится II. Приведены кривые и данные ИК-спектров и рентгенограмм II и сативиновой к-ты и данные рентгенограммы I. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54529. В. Зеткин

57656. **Селеновый аналог 6-тиоктовой кислоты.** Бергсон (The selenium analogue of 6-thioctic acid. Bergson Göran), Acta chem. scand., 1957, 11, № 9, 1607—1608 (англ.)

Конденсацией 11,59 *г* бензилселенола и 8,17 *г* этилового эфира 6,8-дихлороктановой к-ты в присутствии C_2H_5ONa (из 1,56 *г* Na) в спирте (кипячение 5 час., атмосфера N_2) получена 6,8-ди-(бензилселен)-октановая к-та (I), т. пл. 54—57° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 0,35 *г* Na в 50 *мл* жидкого NH_3 добавляют р-р 2,41 *г* I в 10 *мл* толуола; продукт р-ции окисляют O_2 (воздух) в водн. р-ре (pH 7—8) в присутствии следов $FeCl_3$ (РЖХим, 1956, 32639), выход 6-селеноктовой к-ты > 50%, т. пл. 88—90,5° (из *н*-C_6H_{14}). В. Зеткин

57657. **Синтез некоторых 5-дезокси-D-рибофуранозилпуринов.** Кисман, Бэйкер (The sythesis of certain 5-deoxy-D-ribofuranosylpurines. Kissman H. M., Baker R. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5534—5540 (англ.)

Описан синтез аналогов нуклеозидов — производных 5-дезоксирибозы. Исходное в-во (1-хлор-2,3-диацетил-5-дезокси-D-рибофураноза) (I) получалось по схеме: 2,3-изопропилиден-D-метилрибофуранозид → 2 : 3-изопропилиден-5-метансульфо-D-метилрибофуранозид (II) (выход 63%) → 2 : 3-изопропилиден-5-дезокси-5-йод-D-метилрибофуранозид (III) (76%) → 2 : 3-изопропилиден-5-дезокси-D-метилрибофуранозид (IV) (56 и 71% на Pd/C и скелетном Ni соответственно) → 5-дезокси-D-рибоза (V) (97%) → 1,2,3-триацетил-5-дезокси-D-рибоза (VI) (64,5%) → I. I, полученную из VI непосредственно перед употреблением, и суспензию хлормеркурированного производного пурина на целите в ксилоле кипятили 3 часа, продукт извлекали $CHCl_3$. Деацетилирование производилось CH_3ONa или NH_3 в CH_3OH. Получены 6-диметиламино-9-(5-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин (VII) (27%, считая на VI); 6-хлор-9-(2,3-диацетил-5-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин (VIII) (68%); 6-хлор-9-(5-дезоксирибофуранозил)-пурин (IX); 6-амино-9-(5-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин (5-дезоксиаденозин) (X) в виде смеси с α-аномером. В индивидуальном состоянии X получен из VIII нагреванием на водяной бане с NH_3 в CH_3OH (выход 21%, считая на VI). Восстановительным дегалогенированием VIII получен 9-(2,3-диацетил-5-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин (XI), который превращен в 9-(5-дезокси-β-D-рибофуранозил)-пурин (5′-дезоксинебулярин (XII) с выходом 25%; последний получен также из IX (29%). Описанные нуклеозиды оказались не активными к аденокарциноме мышей. Приведены т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*, р-ритель для кристаллизации, $[\alpha]^{24}D$: **II, 78—79, этилацетат-циклогексан, —53,0°** (*c* 1,86; хлф.); III, 75—80/0,1, —68,6° (*c* 2; хлф.); IV, 92—95/20, —; VI (β-аномер), 64—65, гексан-эфир, —26,5° (*c* 2,42; хлф., 25°); VI (смесь аномеров), 115—120/0,2, —; VII, 163—165, изопропиловый спирт, —50,7° (*c* 2,02; сп., 24,5°); IX, 154—156, этилацетат, —45,5° (*c* 1,69; сп.); X (β), 210—212, спирт, —52,7° (*c* 1,0; сп., 25°); X (α), 173—175 (т. размягч. 115—120°), спирт, —9,9° (*c* 1,62; сп., 24,5°); XI, 119—120, эфир-CH_2Cl_2, —26,8° (*c* 1,49; сп.); XII, 115—116, эфир-CH_2Cl_2, —38,2° (*c* 1,83; сп., 25°). Из V получен 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—152° (разл.) (из бзл.-CH_2Cl_2), $[\alpha]^{25}D$ —30,2° (*c* 0,99; CH_3OH). В. Векслер

57658 К. **Успехи в химии углеводов. Том. 12.** Ред. Вулфром, Типсон (Advances in carbohydrate chemistry. Vol. 12. Eds. Wolfrom Melville L., Tipson R. Stuart. New York, Acad. Press, 1957, 379 pp., ill., 10 doll.) (англ.)

См. также: Терпены 21933Бх. Стероиды 56412, 58477—58479. Алкалоиды 58475, 58476; 22712Бх, 22115Бх. Аминокислоты и белки 56832, 58338, 58440, 58447, 58458, 58462; 21575Бх, 21630Бх. Др. природн. в-ва 22215Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 57659—58289 № 17 10 сентября 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

57659. **О химической промышленности в Югославии.** Рокоссовский (O przemyśle chemicznym w Jugoslawii. Rokossowski Zbigniew), Chemik, 1958, 11, № 1, 20—26 (польск.)

57660. **Оценка проекта. 4,5. Столлуэрти** (Project estimating. 4,5. Stallworthy E. A.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 394, 619—622; № 395, 3—6 (англ.)

4. Значение учета основных переменных факторов при анализе стоимости. Эталонные кривые для определения стоимости некоторого оборудования.

5. Определение стоимости хим. оборудования (автоклавы, сушилки, насосы, мешалки, компрессоры и др.) в зависимости от его веса или мощности. Затраты на монтаж и строительство оборудования типа дымовых труб, дистилляционных колонн. Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, 46987. Л. Херсонская

57661. **Комплексное использование солевых рассолов. Пельш А. Д.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 734—742

Обзор. Библ. 59 назв. Н. Ширяева

57662. **Техника использования электронов в химическом производстве. Ранфтл** (Engineering factors in ... using electrons in chemical processing. Ranftl J. W.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 196—198 (англ.)

Обзор. Проблема облучения электронными потоками и частицами с высокой энергией в хим. пром-сти, в частности, для получения свободных радикалов. Вопросы проницаемости и эффективности излучения. Установки и защита. Л. Херсонская

57663. **Промышленное применение меченых атомов. Брода** (Industrielle Anwendung markierter Atome. Broda Engelbert), Chem. Technik, 1958, 10, № 1, 7—11 (нем.)

57664. **Из практики применения изотопов в технике. Шварцман Л. А.**, Вестн. АН СССР, 1958, № 1, 79—83

57665. **Радиоизотопы в новой технике. Куба** (Radioisotopy v nové technice. Kuba Jos), Nová techn., 1957, 2, № 12, 358—360 (чешск.)

Вводная статья о применении радиоизотопов в пром-сти. И. Елинек

57666. **Промышленное применение радиоактивных изотопов и их экономическое значение. Манов** (The industrial applications of radioisotopes and their economic significance. Manov George G.), Chem. weekbl., 1958, 54, № 13, 161—168 (англ.)

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

57667. **Нестационарное круговое движение в цилиндрической трубе, заполненной вязкопластичной жидкостью. Гурбанов С. Г.**, Мэ'рузэлэр. АзэрбССР Элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1958, 14, № 2, 105—108 (рез. азерб.)

Дано точное решение задачи о круговом движении вязкопластичной жидкости, применимое при определении реологич. свойств глинистых и цементных р-ров. Г. Фонарева

57668. **Анализ гидравлических ударов при внезапных изменениях скорости потока в трубопроводах. Олвс** (Hydraulic analysis of sudden flow changes in a complex pumping circuit. Alves George E.), A. I. Ch. E. Journal., 1956, 2, № 2, 143—147 (англ.)

57669. **Сопротивление течению кипящих хладагентов. Пьер** (Strömningsmotstånd vid kokande köldmedier. Pierre Bo), Kyltekn. tidskr., 1957, 16, № 6, 225, 227—238 (шведск.)

В ур-ние для расчета сопротивления при течении кипящих фреонов 12 и 22 в прямых трубах введен безразмерный фактор трения f_m. Для паров, содержащих $\leqslant 0,5\%$ масла, $f_m = 0,0185 K_f^{1/4} \mathrm{Re}^{-1/4}$, где $K_f = J\Delta i / (L \cdot g)$; J — механич. эквивалент тепла; Δ_i — изменение энтальпии; L — длина трубы, *м*; g — ускорение силы тяжести. При содержании в парах 4—9% масла $f_m = 0,053 K_f^{1/4} \mathrm{Re}^{-1/4}$. Сопротивление течению в изогнутых трубах выражается через коэф. сопротивления $\zeta_{f_m} = 2 f_m L_b / d_e$, где L_b — длина изгиба, d_e — гидравлич. радиус. Приведена таблица значений ζ_{f_m} в различной зависимости от D/d, где D и d — диаметры изгиба и трубы. К. Герцфельд

57670. **Пыль и ее улавливание. Руссе** (Poussières et dépoussiérages. Rousset J.), Peintures, pigments, vernis, 1958, 34, № 2, 80—87 (франц.)

Обзор. Библ. 11 назв. Г. Фонарева

57671. **Организация газового потока в газоочистных аппаратах. Идельчик И. Е.**, Сб. материалов по

пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 58—71

Изложены основы выбора конструкции и методика расчета решеток и направляющих устройств, устанавливаемых для равномерного распределения газа по сечению газоочистительного аппарата (ГА). Приведены различные схемы подвода газа к ГА и распределения потока по решетке и за ней. Указаны поля скоростей в ГА. Ю. Скорецкий

57672. **Очистка газов в циклонах и групповых циклонах. Зайцев М. М.,** Сб. материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 312—330

Предлагается классифицировать существующие циклоны по конструкции — на цилиндрич., конич., использующие вторичные вихри, снабженные добавочными внутренними устройствами; по способу ввода газа — на тангенциальные (с простой и винтовой крышкой), спиральные (с простой и винтовой крышкой) и с завихряющим устройством. Приводится сравнительная эффективность 11 отечественных и зарубежных конструкций циклонов при одинаковых размерах и условиях эксплуатации. Ю. Скорецкий

57673. **Исследование конструктивных характеристик циклонов с завихряющим устройством. Уокер, Кол** (Experimental investigation of critical design factors for vanetype cyclones. Walker A. B., Cole W. H.), Tranc. ASME, 1957, 79, № 8, 1715—1721 (англ.)

Опыты проводились на специально подготовленной летучей золе, содержащей 87% частиц <44 μ. В завихряющем устройстве (ЗУ) применялись лопасти тонкого и утолщенного профиля при числе их до 16. Конструктивными характеристиками эффективности η являются: а) форма и число лопастей входного ЗУ и б) необходимость в установке выходного ЗУ, имеющего значение как для рекуперации кинетич. энергии, так и для снижения гидравлич. сопротивлений трубопровода. Для лопастей утолщенного профиля $\eta = 80 \div 85\%$, для тонких $\eta = 66 \div 71\%$. Увеличение числа лопастей с 2 до оптимального числа 8 дает почти линейное повышение η. При увеличении тангенциальных скоростей газа циклоны диам. 400—600 *мм* могут дать такую же η, как и циклоны малого диаметра, при небольшом увеличении потерь энергии. Установкой выходного ЗУ возможно компенсировать эти дополнительные потери, либо повысить ~ на 40% производительность циклона по газу при неизменном падении давления. Ю. Скорецкий

57674. **Новый укрупненный рукавный фильтр типа УРФ. Аладжалов И. А.,** Сб. материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 240—250

Конструкция фильтра разработана с целью упрощения эксплуатации громоздких многосекционных пылеулавливающих установок и основана на применении крупных секций с поверхностью фильтрования 100 $м^2$ каждая (в 3,5 раза больше, чем для секций существующих наиболее крупных рукавных фильтров). При принятой скорости фильтрования 0,85—1 *м/мин* производительность каждой секции по газу составляет 4000—6000 $м^3$/*час*. Применение фильтра сравнительно с существующими конструкциями позволяет сэкономить 40% металла и 20% объема здания, а также уменьшить на 30% обслуживающий персонал и устанавливать в 5 раз меньше электродвигателей. Ю. Скорецкий

57675. **Свойства пылевого слоя на рукавах. Елисеев Н. Н.,** Сб. материалов по пылеулавливанию в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957, 251—259

Исследованы образование слоя пыли и рост гидравлич. сопротивления ткани рукавного фильтра, а также сравнительная эффективность при удалении слоя пыли динамич. усилием («отряхивание»), обратным потоком газа («продувка») и изгибом (деформация ткани при отряхивании и продувке). Опыты проводились в лаборатории с газами, запыленными PbO и ZnO, при средних размерах частиц пыли ~ 1 μ. Тканью служила байка из смеси шерсти и капрона весом 600 $г/м^2$ со средним размером волокон 20—30 μ. Ткань характеризовалась срединным переплетением нитей и двусторонним ворсом. Установлено, что сплошной слой пыли образуется в средних и глубинных слоях ворса, над переплетением нитей. Гидравлич. сопротивление слоя пыли толщиной 2,5 *мм*, при скорости фильтрования 1 *м/мин*, составляло для PbO 1500—5000 *мм* вод. ст. и для ZnO 1000 *мм* вод. ст. Сплошной слой образуется при осаждении пыли 7—12 $г/м^2$. Для периодич. очистки ткани от осевшей пыли наиболее эффективным является разрушение слоя пыли за счет изгиба при отряхивании и продувке. Ю. Скорецкий

57676. **Влияние распределения частиц пыли по размерам на степень их улавливания в электрофильтрах. Алландер, Матс** (Einwirkung der Korngrößenverteilung auf den Abscheidungsgrad von Elektrofiltern. Allander C., Matts S.), Staub, 1957, № 52, 738—745 (нем.; рез. англ., франц.)

Эффективность электрофильтра выражается ур-нием $\eta = 1 - e^{wl/sv}$, где *e* — элементарный заряд, *w* — эмпирич. постоянная, *l* — длина электрич. поля, *s* — величина, характеризующая тип электрофильтра, и *v* — скорость газа. При этом в общем случае $w = qE/(3\pi\lambda D)$, где *q* — заряд частицы, *E* — напряжение электрич. поля, λ — вязкость газа и *D* — диаметр частицы пыли. Для частиц <1 μ величина *w* не зависит от *D*, а для частиц >1 μ величина $w = f(D)$. Приведен график для определения эффективности электрофильтров как функции величины wl/sv. Я. Дозорец

57677. **Приспособление для механической центровки электродов электрофильтра. Зубкова К. А.,** Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957, № 5—6, 41—42

57678. **Газораспределительные устройства для электрофильтров (типа ХК) сернокислотных производств. Идельчик И. Е.,** Хим. пром-сть, 1958, № 1, 43—47

57679. **Изучение скруббера Вентури. Сообщение 2. Потеря давления в горловине скруббера. Уэока** (Ueoka Yutaka), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan. Soc. Mech. Engrs, 1957, 23, № 133, 623—628 (японск.; рез. англ.)

Исследовалась потеря давления газа в горловине скруббера Вентури. Расход энергии, необходимой для компенсации этой потери давления, принимается за основную характеристику работы скруббера. Эта энергия пропорциональна отношению жидкости к газу и квадрату скорости газа в горловине. Ускорение распыленных частиц жидкости практически заканчивается на расстоянии ~ 20 *см* от точки ввода жидкости в горловину. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 21676. Ю. Скорецкий

57680. **Гидродинамические способы разделения неоднородных систем. 2. Ито,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 4, 62—66 (японск.)

Рассмотрены теория и эффективность процессов разделения. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 32676. М. Гусев

57681. **Уравнение для расчета приближенной производительности гидроциклона. Частон** (A simple formula for calculating the approximate capacity of a hydrocyclone. Chaston I. R. M.), Bull. Inst.

Mining and Metallurgy, 1958, № 615, Transactions, 1957—1958, 67, № 5, 203—208 (англ.)

Ур-ние выведено на основе изучения и анализа работы большого числа гидроциклонов (ГЦ), в которых производительность менялась от 1 до 7500 *л/мин*, сечение входного отверстия от 0,02 *см*² до 240 *см*² и входное давление пульпы от 0,1 до 5,3 *кг/см*². Опытные данные, за небольшим исключением, соответствуют эмпирич. ур-нию: $q = 28\ A\ \sqrt{P}$, где q — производительность ГЦ в *л/мин*, A — сечение входного отверстия ГЦ в *см*² и P — давление перед входом в ГЦ в *кг/см*². Ю. Скорецкий

57682. **Фильтры с горизонтальными фильтровальными перегородками, работающие под давлением.** Сендресен (I filtri a piatti orizzontali chiusi in recipienti a pressione. Sendresen Corrado G.), Ingegneria chim., 1958, 7, № 1, 19—20 (итал.)

Описаны принцип действия и особенности фильтров с горизонтальными перегородками, а также указаны области их применения, в частности, для фильтрования различных синтетич. смол, растительных и минер. масел, гальванич. р-ров. В. Жужиков

57683. **Механизация выгрузки вертикальных центрифуг при фильтрации легко слеживающихся продуктов.** **Билан Е. Н., Поломарчук В. В.,** Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957 (1958), № 9, 20—21

57684. **Соотношение между полным напором на всасывающей линии и числом оборотов центробежных насосов.** **Герман** (Relationship between NPSH and suction speed for centrifugal pumps. Processing and engineering data. Herrmann A. J., Jr), Chem. Process., 1957, 20, № 8, 75, 77 (англ.)

Построены графики, позволяющие в зависимости от полного напора на всасывающей линии центробежного насоса определить число оборотов последнего, при котором будет отсутствовать кавитация. Полный напор H_{sv} определяется в метрах ст. перекачиваемой жидкости по ур-нию: $H_{sv} = H_a \pm H_{st} - H_f - H_{vp}$, где H_a — давление в резервуаре, из которого откачивается жидкость; H_{st} — статич. напор жидкости относительно оси насоса; H_f — потери напора на трение и преодоление местных сопротивлений во всасывающем трубопроводе; H_{vp} — давление паров жидкости. Для построения графиков использовано ур-ие: $S = N(Q/H_{sv}^{1,5})^{0,5}$, где S — критерий работы насоса; N — число оборотов в 1 мин.; Q — производительность, *м³/мин*; для нормальной работы насоса S должен быть < 1500. Б. Сумм

57685. **Измерение коэффициента полезного действия насоса по повышению температуры жидкости.** **Дженнингс, Мид** (Now measure pump efficiencies from fluid temperature rises. Jennings G. P., Meade L. P.), Petrol. Engr, 1956, 28, № 7, D26—D28 (англ.)

57686. **Экспериментальное исследование пневматических эжекторов с целью изучения влияния расстояния от конца сопла до начала цилиндрической части смесительной трубы на их рабочие характеристики. Сообщение 2.** **Ватанабэ, Ватанабэ, Наката, Накагава** (Watanabe Itiro, Watanabe Takeo, Nakata Teturo, Nakagawa Hirosi), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1956, 22, № 120, 590—595 (японск.; рез. англ.)

Найдено, что в исследованных пределах оптимальное значение расстояния (указанного в заглавии) для самого высокого вакуума при наибольшей эффективности равно 15 *мм*. При диаметре цилиндрич. части смесительной трубы 9,55 *мм* оптимальное отношение между этим расстоянием и диаметром трубы равно 1,57. Отмечено, что это отношение совпадает с данными других авторов. Приведены данные по распределению давления по длине смесительной трубы. Сообщение 1 см. Ватанабэ, Нихон кикай гаккай ромбунсю, 1955, 21, № 104, 304—309. С. Крашенинников

57687. **Компрессоры высокого давления.** **Сигэмацу Хисаси,** Кагаку котё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 12, 1107—1111 (японск.)

57688. **Теплоотдача при свободной конвекции около вертикальной плоской плиты с температурным градиентом на ее поверхности.** **Мабути** (Mabuchi Ikuo), Гифо дайгаку когакубу кэнкю хококу. Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1954, № 4, 35—40 (японск.; рез. англ.)

Рассмотрена теплоотдача при свободной конвекции между горячей вертикальной плоской плитой и газом. Т-ра стенки T_1 изменяется по закону $T_1 = T_0 + Bx^m$, где T_0 — т-ра газа, B и m — константы, x — расстояние от края плиты. Дано приближенное решение ур-ния кол-ва движения и энергии на основе теории Польгаузена и Кармана. Приведены критериальные ур-ния для вычисления локального и среднего значения коэф. теплоотдачи. Н. Кондуков

57689. **Вычисление количества тепла, переданного радиацией от массы газа, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда, через окружающий теплопрозрачный газ. 1. Степень черноты массы газа, излучающего тепло на поверхность печи.** **Исигаи, Ямасаки, Хасимото** (Ishigai Seikan, Yamasaki Yasuo, Hashimoto Atsushi), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 23, № 136, 929—934 (японск.; рез. англ.)

Рассмотрена задача о лучистом теплообмене между массой теплоизлучающего газа, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда, характеризующейся одинаковым во всех точках коэф. поглощения и помещенной в центральной зоне печи, и стенками печи в предположении, что между ними находится теплопрозрачный газ. Изложен метод вычисления степени черноты излучающего газа, а также спектра излучения и интенсивности теплового потока, воспринимаемого стенками печи. При соотношении объемов массы излучающего газа и печи, равном 0,2, расчетный и реальный спектры излучения в промышленных печах совпадают. Определена средняя поглотительная способность газа в процессе лучистого теплообмена между двумя стенками печи. Результаты приложимы к расчету кол-ва тепла, поглощаемого стенкой печи. См. также РЖХим, 1956, 14989. Из резюме авторов

57690. **Теплоотдача к ламинарному пограничному слою, образованному невозмущенным потоком с переменной скоростью.** **Сибан** (Heat transfer to laminar boundary layers with variable free-stream velocity. Seban R. A.), Trans. ASME, 1957, 79, № 7, 1545—1549. Discuss., 1549—1550 (англ.)

Исследована теплоотдача от пластины к ламинарному пограничному слою (ПС), образованному дозвуковым потоком воздуха в аэродинамич. трубе. Коэф. теплоотдачи измерены для случая резкого увеличения скорости потока с последующим ее замедлением путем изменения поперечного сечения аэродинамич. трубы т. е. при больших значениях формпараметра $(\Theta^2/\nu)[du/dx]$, где Θ — толщина гидродинамич. ПС, ν — коэф. кинематич. вязкости и du/dx — градиент скорости невозмущенного потока. Использована бакелитовая пластина толщиной 13 *мм* и длиной 530 *мм*, снабженная нагревателем, а также термопарами и датчиками давления для измерения т-ры поверхности пластины и скорости потока. Распределение скоростей в ПС определялось с помощью датчиков давления и спец. трубки с прямоугольным отверстием 0,67 ×

$\times 0{,}56$ *мм*². Опыты проводились при т-рах торможения 27—38°, статич. давлении, равном атмосферному, и постоянной тепловой нагрузке. Гидродинамич. характеристики потока определены путем приближенного решения ур-ний ПС. Использован метод Хольштейна — Болена, видоизмененный применительно к высоким значениям формпараметра. Распределение т-р в ПС получено в результате решения ур-ния энергии. Физ. свойства воздуха предполагались постоянными. Диссипация энергии не учитывалась. Полученные теоретич. значения коэф. теплоотдачи хорошо согласуются с эксперим. данными. Р. Артым

57691. Коэффициенты теплоотдачи псевдопластических жидкостей. Хираи (Hirai E.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 12, 792—797 (японск.; рез. англ.)

Для теоретич. изучения теплоотдачи в ламинарном потоке псевдопластич. жидкостей (ППЖ) (высокомолекулярных соединений) произведено эксперим. определение коэф. теплоотдачи при нагревании и охлаждении крахмального клея. На основании опытных данных и исследований других авторов с водн. р-рами ряда ППЖ получено ур-ние для ламинарного потока: $h_м \cdot D / \lambda = 0{,}033 [(D^{1/n} \bar{u}^{2-1/n} \rho) / \eta]^{0,8} \cdot \{(c_p \eta / \lambda) (D / \overline{U})^{1-1/n} [(n+3) / 4]\}^{1/3} \cdot (\eta / \eta_c)^{0,16}$, где $h_м$ — коэф. теплоотдачи, отнесенный к среднелогарифмич. разности т-р, *ккал/м²час град*; D—диаметр трубы, *м*; λ — теплопроводность, *ккал/м.час град*; $\overline{U}$ — средняя скорость, *м/час*; n — реологич. константа ППЖ; ρ—плотность *кг/м³*; c_p—теплоемкость, *ккал/кг град*; $\eta = \{2(n+2)\eta_п\}^{1/n} / 8$ —обобщенная вязкость; $\eta_п$— псевдопластич. вязкость жидкости, *кг^n/м^n час$^{2n-1}$*; η_c — обобщенная вязкость, отнесенная к средней т-ре стенки. А. К.

57692. Влияние местных сужений в трубах на коэффициент теплоотдачи. Хобдер, Козёл (Wpływ naprzemianległego zgniatania rurek na współczynnik przenikania ciepła. Hobler Tadeusz, Kozioł Kazimierz), Chem stosow., 1957, 1, № 1, 45—64 (польск.; рез. англ.)

Изучался процесс теплоотдачи от горизонтальной трубы с местными сужениями, полученными сплющиванием, к движущемуся внутри воздуху. Сплющивание трубы проводилось через интервалы $d/l = 0{,}10 \div 0{,}0149$, с поворотом соседних плоскостей обжима под 90° (d — диаметр трубы, l — расстояние между центрами соседних мест обжима). Поперечный размер сужения $d/a = 1{,}205 \div 5{,}62$, где a — наименьший внутренний размер в месте сужения трубы. Обогрев проводился насыщ. паром снаружи трубы на длине 1300 *мм*. Воздух подавался вентилятором через участок стабилизации длиной 1500 *мм*. Испытанию подвергались 6 труб диам. 27,6/21 и 10 труб диам. 33,6/26,4 с различными d/l и d/a. Коэф. теплоотдачи α возрастал с увеличением d/l и d/a. Среднее значение α выражается ур-нием: $Nu = 0{,}047\ Re^{0,8} Pr^{0,4} (d/a)^{0,32} (d/l)^{0,23}$. Определяющий линейный размер — диаметр трубы. Ур-ние применимо для $9000 < Re < 60\,000$, $1{,}2 < d/a < 5{,}6$, $0{,}015 < d/l < 0{,}22$. Отклонения $\pm 18\%$ от действительных значений α. Н. Кондуков

57693. Теоретический анализ теплоотдачи при естественной конвекции и кипении. Чжан Янь-бо (A theoretical analysis of heat transfer in natural convection and in boiling. Chang Yan Po), Trans. ASME, 1957, 79, № 7, 1501—1509. Discuss., 1509—1513 (англ.)

Приведено теоретич. рассмотрение теплоотдачи при естественной конвекции и кипении на основе анализа волнового движения в пограничном слое (ПС). Предполагалось, что ПС состоит из пограничного подслоя со стабильным волновым движением и волнового подслоя с квазистабильным движением волн. При естественной конвекции пучности волн являются источниками завихрений, образующих конвективные токи. При кипении под пучностью создаются благоприятные условия для образования пузырей. Показано, что длина l волны зависит от разности т-р. С увеличением последней l уменьшается, и число центров парообразования возрастает. Установившемуся пленочному кипению соответствует образование на поверхности раздела фаз стабильных волн с постоянной длиной, равной крит. значению: $l_{кр} = 2\pi \sqrt{\sigma / [g(\rho - \rho_v)]}$; где σ — поверхностное натяжение, *кг/м*; ρ и ρ_v — плотности жидкости и пара, *кг/м³*; g — ускорение силы тяжести, *м/час²*. Показано, что при установившемся пленочном кипении на длине, равной $l_{кр}$, может возникнуть лишь два пузырька. Для теплоотдачи при естественной конвекции и пузырьковом кипении в результате совместного решения ур-ний Фурье и Навье-Стокса с учетом стабильного и квазистабильного волнового движения в ПС получено ур-ние $Nu = 0{,}146 [1 + Pr (C_1 Br^n - 1)]^{2/3} (Pr \cdot Gr)^{1/3}$, где $Br = qD\nu / (\rho_v V \lambda g)$ —критерий кипения; q — тепловая нагрузка, *ккал/м²час*; D — отрывной диаметр, *м*; $V = \pi D^3 / 6$; ν — коэф. кинематич. вязкости, *м²/час*; λ — теплота испарения, *ккал/кг*; C_1 и n — безразмерные константы. Физ. постоянные, входящие в критерии, вычисляются при средней т-ре ПС. При отсутствии кипения комплекс $C_1 Br^n$ обращается в 1, и ур-ние описывает теплоотдачу при естественной конвекции. Показано, что при использовании в качестве параметра частоты колебаний f (час$^{-1}$) коэф. теплоотдачи h (*ккал/м² час град*) при естественной конвекции и кипении описываются одним и тем же ур-нием: $h = 0{,}5 \sqrt{C_p \rho K f}$, где C_p — теплоемкость, *ккал/кг град*; K—коэф. теплопроводности, *ккал/м час град*. В случае кипения вместо K должна быть использована эффективная теплопроводность, обусловленная мол. и турбулентным переносом тепла. Р. Артым

57694. Теплоотдача жидкости при пропускании газа через пограничный слой. Гос, Питерсон, Акривос (On the rate of heat transfer in liquids with gas ingjction through the boundary layer. Gose Earl E., Peterson Eugene E., Acrivos Andreas), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 12, 1509 (англ.)

Просасывание газа через пористую поверхность нарушает пограничный слой обтекающей жидкости и приводит к значительному увеличению коэф. теплоотдачи α. Приведены кривые зависимости $\alpha = f(Re)$ для потока воды в трубке с пористой стенкой, через которую пропускался азот. Установлено, что α при $Re = 700$ и пропускании незначительных кол-в N_2 имеет такое же значение, как при $Re = 16\,000$ без введения N_2. А. Сенкевич

57695. Теплоотдача расплавленных металлов. Михеев М. А., Баум В. А., Воскресенский К. Д., Федынский О. С. (Heat delivery of molten metals. Mikheyev M. A., Baum V. A., Voskresensky K. D., Fedynsky O. S.), Combustion Boiler Hause and Nucl. Rev., 1958, 12, № 118, 84—88 (англ.)

Перев. См. РЖХим, 1956, 56918; 1957, 25502.

57696. Конденсация паров из паро-газовых смесей. Приближенное решение задачи. Хульден (Condensation of vapours from gas-vapour mixtures. An approximate method of design. Huldén B.), Chem. Engng Sci., 1957, 7, № 1—2, 60—65 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложен приближенный метод определения поверхности теплообмена при конденсации паров из паро-газовых смесей. Метод состоит в представлении суммарного кол-ва тепла, переданного от смеси охлаждающей жидкости (воде), через $h\Delta\Theta$ и графич.

решении ур-ния теплового баланса $h_0 \Delta t = h \Delta \Theta$; h и h_0 — коэф. теплоотдачи соответственно от смеси к поверхности конденсации и от последней к воде, Δt — температурный напор на стороне воды, $\Delta\Theta$ — напор потенциалов, $\Theta = f_1(t) = t - F \ln(1 - p/P)$, t — т-ра, p и P — парц. давление пара и общее давление, $F = (rM_V/c_m M_m)(Pr/Sc)^{2/3}$ и принимается равной средней величине по всему конденсатору, r — теплота испарения, M_V — мол. вес пара, c_m и M_m — средние теплоемкость и мол. вес смеси. Предположено, что на входе в конденсатор смесь перегрета, а на выходе из него — насыщена. Приведен пример расчета конденсации пара из смеси водяной пар — азот при атмосферном давлении. Результаты сопоставлены с точным расчетом Кольбурна и Хоугена (Colburn A. P., Hougen O. A. Industr and Engng Chem., 1934, 26, 1178—1182), и показано, что определенная по приближенному методу поверхность конденсации отличается от точной менее чем на 1%. Р. Артым

57697. **Выбор оптимальных значений разности температур и коэффициента теплоотдачи в теплообменниках. Грасман, Копп** (Zur günstigsten Wahl der Temperaturdifferenz und der Wärmeübergangszahl in Wärmeaustauschern. Grassmann P., Kopp J.), Kältetechnik, 1957, 9, № 10, 306—308 (нем.; рез. англ., франц.)

Выполнен термодинамич. анализ оптимальных условий работы теплообменников (Т) в низкотемпературных установках (ожижение воздуха, гелия), и показано, что теплообменная поверхность используется наиболее эффективно при условии, когда разность т-р между прямым и обратным потоками (ΔT) пропорциональна абс. т-ре в данном сечении Т, т. е. $\Delta T = KT$. Затраты работы, обусловленные сопротивлением потоку, минимальны при условии, когда коэф. теплоотдачи возрастает с понижением т-ры. Н. Кондуков

57698. **Теплоотдача к потоку в круглой трубе, характеризующемуся определенным профилем скоростей. Уайтман, Дрейк** (Heat transfer to flow in a round tube with arbitrary velocity distribution. Whiteman I. R., Drake W. B.), Trans. ASME, 1958, 80, № 3, 728—732. Discuss., 732 (англ.)

Рассмотрена теплоотдача от внутренней поверхности цилиндрич. трубы (Т), имеющей определенную т-ру, к потоку жидкости в ней. Профиль скоростей потока описывается ур-нием: $U = U_0[1 - (r/r_0)^m]$, где U — скорость в точке, отстоящей на расстоянии r от оси Т; r_0 — радиус Т; U_0 — скорость на оси Т и m — положительное число. Выведено ур-ние для вычисления Nu при любом $m > 0$: построен график для различных значений m. Ю. Петровский

57699. **Теплопередача в центробежных аппаратах с тонкой пленкой жидкости. Гудхейм, Донован** (Heat transfer in thin-film centrifugal processing units. Gudheim Arne R., Donovan James), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 10, 476—481 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 14766.

57700. **Нагревание тонких материалов в замкнутом потоке воздуха. Михеев В. П.,** Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 105—111

Приведен расчетный анализ процесса периодич. нагревания материала воздухом, циркулирующим в замкнутом цикле и нагреваемым в калорифере. Выведена зависимость между т-рами материала и циркулирующего воздуха от времени при следующих допущениях: 1) градиент т-ры внутри нагреваемого материала равен нулю; 2) коэф. теплопередачи в калорифере и коэф. теплоотдачи от воздуха к материалу не зависит от т-ры. В. Коган

57701. **Распределение температур при непосредственном соприкосновении жидкости и влажного газа. Тревиссои** (Distibuzione delle temperature nel contatto diretto liquido-gas umido. Trevissoi Carlo), Calore, 1957, 28, № 5, 203—208 (итал.)

57702. **Определение охлаждающей способности расплавленных солей. Вишняков Д. Я., Неуструев А. А.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 63—65

Исследован процесс охлаждения стального сферич. образца диам. 50 *мм*, предварительно нагретого до 1100°, в расплавах х. ч. солей при т-рах 270—570° для определения охлаждающей способности (ОС) расплавленных азотнокислого натрия, азотистокислого натрия и смеси азотнокислого натрия и калия. В качестве критерия ОС принята величина коэф. теплоотдачи от поверхности тела α, для расчета которой использованы основные ур-ния теории регулярного режима. Опыты показали, что ОС растет до т-р перегрева 170—210°, но при дальнейшем перегреве уменьшается, что объясняется уменьшением плотности, теплоемкости и теплопроводности жидкой соли при высоких перегревах. Наибольшее значение для индивидуальных солей величины $\alpha = 1700$ *ккал/м² час град*, однако оно заметно уменьшается в конце процесса охлаждения, когда разность т-р поверхности образца и соли становится меньше 40—50°; в этот период охлаждения $\alpha = 600 \div 800$ *ккал/м² час град*. А. Ровинский

57703. **Градирни. Фергусон** (Cooling towers. Ferguson Lester M.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 25, 130—135 (англ.)

Приведен обзор теоретич. основ охлаждения воды в градирнях и рассмотрены процессы образования льда и тумана при низких т-рах воздуха и меры их предупреждения (повышение т-ры циркулирующей воды, увеличение кол-ва воздуха, проходящего через градирню). С. Розеноер

57704. **Предложения относительно международной номенклатуры галоидозамещенных углеводородов, применяемых в качестве хладагентов. Планк** (Propositions pour une nomenclature internationale des dérivés halogènes des hydrocarbures utilisés comme agents frigorigénes. Plank R.), Rev. gen. froid, 1958, 35, № 1, 37—38 (франц.)

Рассмотрены применяемые в США и Европе номенклатуры и приведены рекомендации комиссии экспертов Международного ин-та холода о единой номенклатуре. Ю. Петровский

57705. **О холодильных рассолах и их применении. Вернер** (Wissenswertes über Kühlsolen und deren Anwendung. Werner F.), Technik, 1958, 13, № 1, 60—63 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 11559.

57706. **Об увеличении холодильного коэффициента в аммиачных абсорбционных машинах путем использования в качестве абсорбента водных солевых растворов. Унгер** (Über die Verbesserung des Wärmederhältnisses an Ammoniak-Absorptionsmaschinen durch Anwendung wäßriger Salzlösungen als Absorptionsmittel. Unger S.), Technik, 1957, 12, № 2, 119—127 (нем.)

Рассмотрены теоретич. основы работы резорбционной холодильной машины (РХМ) и ее преимущества по сравнению с абсорбционной холодильной машиной. В РХМ пары NH_3, образующиеся при ректификации водно-аммиачного р-ра, абсорбируются водн. солевым р-ром, а затем NH_3 десорбируется из солевого р-ра при пониженном давлении. Использование солевого р-ра дает возможность понизить парц. давление водяных паров за ректификатором и тем самым увеличить парц. давление паров NH_3. Это уменьшает затраты тепловой энергии на ректификацию и способствует увеличению холодильного коэф. Применение РХМ

позволяет осуществить процесс при атмосферном давлении, что допускает использование дешевых конструкционных материалов. Рекомендуется применять водн. р-р $CaCl_2$. Приведены схема РХМ и конструкция аппарата для десорбции NH_3 из солевого р-ра.
В. Реутский

57707. **Щит управления аммиачно-холодильной установки. Причина Н. Д.** В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 51—54

57708. **Исследование вертикального концентратора. Часть 1.Ногути** (Noguchi Katsuichi), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 5, 227—232 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования вертикального выпарного аппарата, в котором происходит испарение влаги с поверхности мелких капелек р-ра в газовый поток.
Ю. Петровский

57709. **Тепло- и массообмен для влажных газов. II. Бошнякович** (Wärme- und Stoffaustausch bei feuchten Gasen. II. Bošnjakovic F.), Kältetechnik, 1957, 9, № 10, 309—313 (нем.)

Рассматривается расчет в диаграмме энтальпия — влагосодержание процессов вымораживания жидкости из ненасыщ. и пересыщ. паро-газовой смеси, нагревания воздуха, а также процесса в испарителе абсорбционной холодильной установки. Приводятся графики для определения коэф. массопередачи в системе вода — воздух в зависимости от влажности. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 21705.
В. Коган

57710. **Диффузия в движущихся средах с изменяющимися во времени поверхностями раздела. Форстер** (Diffusion in moving medium with time-dependent boundaries. Forster H. Kurt), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 4, 535—538 (англ.)

Рассматривается процесс диффузии в движущихся средах с заданным движением поверхности раздела. Предлагается метод, позволяющий свести расчет рассматриваемого процесса к интегрированию функций, получающихся для случая неподвижной поверхности раздела. Предложенный метод применен для рассмотрения процесса теплопередачи через сферич. поверхность парового пузырька, всплывающего в неограниченном объеме жидкости.
В. Коган

57711. **Расчет потребления тепла при дистилляции в токе водяного пара. Ригамонти, Джанетто** (Berechnung des Wärmebedarfs bei der Destillation im Dampfstrom. Rigamonti R., Gianetto A.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 75—86 (нем.)

Исходя из допущения о соблюдении закона Рауля, выведены ур-ния для расчета расхода пара в процессе дистилляции в токе водяного пара. Для случая отгонки одного в-ва получено следующее расчетное ур-ние: $w = (P/Ep)\quad\{1 + [(1 - X_0)/(zX_0)]\ln[1/(1-z)]\}\quad - 1$, где w — кол-во молей острого пара на моль дистиллируемого в-ва, P — общее давление, p — давление паров дистиллируемого в-ва при т-ре процесса, E — коэф. насыщения, z — доля отогнанного в-ва от его кол-ва в исходной смеси и X_0 — мол. конц-ия дистиллируемого в-ва в исходной смеси. Для расчета используется усредненное значение E, которое принимается постоянным. Выведенные ур-ния обобщены для случая дистилляции многокомпонентных смесей.
В. Коган

57712. **Исследование процесса дистилляции в токе инертного газа. Робу** (Contribuţii la cunoaşterea mecanismului vaporizării în prezenţa unui gaz inert. Robu I. V.), Studii. Inst. petrol şi gaze, Bucureşti, 1955, № 1, 3—40 (рум.)

Выполнен теоретич. анализ процесса дистилляции в токе инертного газа и приведены основные расчетные ур-ния, сопоставленные с полуэмпирич. ур-нием Кремсера для расчета процесса отпарки летучих компонентов многокомпонентных смесей. Полученные ур-ния применены при обработке опытных данных, полученных с системами: 1) изопентан — *н*-гептан; 2) изопентан — *н*-гептан — $C_{32}H_{66}$.
Г. Левина

57713. **Молекулярная дистилляция и ее применение к технике. Кречмар, Пикте** (La distillation moleculaire et son emploi dans la technique. Kretchmar Gustave, Pictet Jacques), Schweiz. techn. Z., 1956, 53, № 41, 833—836 (франц.; рез. нем.)

57714. **Интенсивность массоотдачи в жидкой фазе и эффективная контактная поверхность в насадочных абсорбционных колоннах. Йосида, Коянаги** (Liquid phase mass transfer rates and effective interfacial area in packed absorption columns. Yoshida Fumitake, Koyanagi Tetsushi), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, 365—374 (англ.)

Исследована абсорбция CO_2 водой и метанолом в стеклянной колонне (I) диам. 120 *мм* со слоем насадки высотой 200 и 400 *мм* из керамич. колец Рашига размером 25 и 15 *мм*, керамич. седлообразных элементов размером 25 и 12 *мм* и стеклянных шариков диам. 25,4 и 12,7 *мм*, а также в стеклянной колонне (II) с насадкой в виде вертикальной цепочки из 8 и 16 стальных шариков диам. 25,4 *мм* и из 16 и 32 шариков диам. 12,7 *мм*, покрытых слоем распыленного алюминия. Колонна II выполнена из двух концентрич. стеклянных трубок, в промежутке между которыми протекала вода, обеспечивающая постоянство т-ры. Газообразная CO_2 из баллона поступала в стеклянный змеевик, размещенный в термостате, а затем барботировала через слой жидкости (воды или метанола), где насыщалась парами, после чего направлялась в абсорбционную колонну: таким образом предупреждалось охлаждение жидкости при испарении ее в поток CO_2, подававшийся в большом избытке (~10-кратном). Для колонны II получено эмпирич. ур-ние: $H_L/(\mu^2/\varrho^2 g)^{1/3} = C[\mathrm{Re}\cdot\mathrm{Sc}]^{0,5}$, которое справедливо в области $\mathrm{Re}\cdot\mathrm{Sc} > 40\,000$. В этом ур-нии: H_L — высота единицы переноса, отнесенная к жидкой фазе; μ — вязкость и ϱ — плотность жидкости; C — коэф., зависящий от числа и размера шариков. Значения H_L для различных насадок в колонне I представлены графически в зависимости от безразмерного комплекса $4\,L/(\mu a_t)$, где L — весовая скорость жидкости, *кг/м² час*; μ — вязкость, *кг/м час*; a_t — полная поверхность насадки на единицу объема, *м²/м³*. С возрастанием значения $4L/(\mu a_t)$ отмечается увеличение H_L. Дана оценка величины эффективной контактной поверхности (a_e), отнесенной к единице объема насадки. Установлено, что (a_e/a_t) значительно больше для слоя насадки высотой 200 *мм*, чем для слоя 400 *мм*; это может быть объяснено различной степенью влияния концевых эффектов. Значения a_e мало зависят от типа и размера насадки, характеризующейся сильно отличающимися значениями a_t. Данные, полученные на колонне типа II, могут служить основой при расчете насадочных колонн I, что упрощает задачу.
Ю. Петровский

57715. **Характеристика аппаратуры, улавливающей фтористые соединения. Ланд** (Performance of equipment for control of fluoride emissions. Lunde K. E.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, 293—298 (англ.)

Многие промышленные газы содержат фтористые соединения (HF, SiF_4 и др.), являющиеся очень агрессивными в-вами, что требует их улавливания во избежание коррозии аппаратуры и загрязнения атмосферы. Приведены данные, отображающие работу различных скрубберов при абсорбции HF в промышленных установках; отмечена аналогия, существующая в процессах абсорбции SO_2 и некоторых соединений фтора, которая может быть использована при расчете соответствующей аппаратуры. В скрубберах с хордо-

вой насадкой определяющее значение имеет высота аппарата, а энергия, затрачиваемая на перемещение жидкости и газа, не влияет на его эффективность. В циклонных скрубберах эффективность определяется прежде всего работой, сообщаемой жидкости, и мало зависит от энергии, расходуемой на перемещение газа. Скрубберы по типу трубы Вентури тем более эффективны, чем больше энергии сообщается газу; энергия, затрачиваемая на перемещение жидкости, почти не влияет на эффективность. Отмечены некоторые особенности абсорбции фтористых соединений.
Ю. Петровский

57716. **Противоток двух несмешивающихся жидких фаз. (Производительность разбрызгивающей экстракционной колонны.)** Реман (The countercurrent flow of two immiscible liquid phases (capacity of spray extraction columns). Reman G. H.), Ingenieur (Nederl.), 1957, 69, № 45, Ch. 128—Ch. 133 (англ.)

Предложено ур-ние для расчета максим. производительности и захвата при захлебывании в разбрызгивающей экстракционной колонне $V_d/h + V_c(1-h) = e^{-\beta h} \cdot U_0$, где V_d, V_c — скорости потоков дисперсной и сплошной фаз, h — захват дисперсной фазы, U_0 — скорость свободного падения частицы, β — коэф. Показано, что в системе жидкость — жидкость, по сравнению с системой твердое тело — жидкость, захват при захлебывании выше, особенно при высоких соотношениях скоростей фаз, а максим. производительность изменяется меньше. Проанализированы экспериментальные данные, полученные Минардом и Джонсоном (Minard G. M., Johnson A. J., Chem. Engng Progr., 1952, 48, 62), на колонне диам. 100 *мм*. Показано, что в практических условиях коэф. β изменяется в пределах от 0,7 до 0,9.
К. Сакодынский

57717. **Массообмен между двумя жидкостями при наличии химической реакции.** Серл, Гордон (Mass transfer between two liquids with chemical reaction. Searle Richard, Gordon Kenneth F.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 4, 490—496 (англ.)

Исследовался массообмен между двумя движущимися жидкими фазами при наличии хим. р-ции. В стеклянный сосуд диам. 155 *мм* наливался р-р уксусной или валериановой к-ты в изобутаноле и водн. р-р NaOH, которые приводились в движение лопастной мешалкой; через равные промежутки времени отбирались пробы обеих фаз. По данным опытов рассчитывалось отношение коэф. массоотдачи при наличии (k) и отсутствии (k') хим. р-ции. Данные опытов сравниваются с расчетными данными, получаемыми на основе пленочной теории массообмена и теории турбулентного переноса. Найдено, что опытные данные качественно хорошо согласуются с обеими теориями. Обнаружено, что опытные значения $(k/k') - 1$ примерно вдвое больше теоретич. при конц-ии реагирующих в-в 0,005 н., совпадают с последними при конц-ии 0,1 н. и примерно на 60% ниже теоретич. при конц-ии 1 н.
В. Коган

57718. **Новый аппарат для экстракции.** Брюнихе-Ольсен (Ein neuer Apparat zur kontinuierlichen Auslaugung (Die D. d. S.-Diffusion). Brüniche-Olsen H.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 109—122 (нем.)

Рассмотрены основные закономерности процесса экстракции растворимых в-в из твердых тел и описана конструкция аппарата для непрерывной экстракции. Аппарат представляет собой наклонный желоб, внутри которого помещается ленточный шнековый транспортер. Обрабатываемый материал подается в нижний конец желоба и отводится из верхнего. Р-ритель подается противотоком. Приводятся эксплуатационные данные таких аппаратов в процессе экстракции сахара из сахарной свеклы.
В. Коган

57719. **Влияние диффузии и сопротивления массопередаче в продольном направлении на закономерности хроматографии.** Демтер, Зёйдервег, Клинкенберг (Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography. Deemter J. J. van, Zuiderweg F. J., Klinkenberg A.), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 6, 271—289 (англ.; рез. франц.)

57720. **Получение шарообразных кристаллов.** Финч (The making of rounded crystals. Finch G. I.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, 16A, № 8, 375—376 (англ.)

Шарообразные кристаллы определенных размеров могут быть получены испарением жидкой фазы очищ. р-ра в кристаллизаторах, работающих под атмосферным давлением или вакуумом. Для получения таких кристаллов необходимо, чтобы степень пересыщения р-ра вокруг всех граней кристаллич. зародыша была одинакова. Это может быть достигнуто установкой в кристаллизаторе одной или нескольких плоских отражательных перегородок, а также наклоном оси мешалки. При этих условиях кристалл в процессе своего роста непрерывно вращается. Размер образующихся кристаллов регулируется степенью пересыщения р-ра.
С. Крашенинников

57721. **К вопросу о работе автотермичных реакторов.** Вилмарс (Considérations sur la marche des réacteurs autothermes. Wilmars E. Mertens de), Génie chim., 1957, 78, № 4, 93—101 (франц.; рез. англ., исп.)

Произведен анализ условий равновесия между теплопотерями и выделением тепла в автотермичных реакторах и показаны на примере синтеза NH_3 возможности применения электронных счетных машин для исследования работы этих реакторов и определения оптимальных условий процесса или оптимальных размеров реактора.
З. Хаимский

57722. **Точные решения для процессов обмена между жидкостью и взвешенными частицами.** Сполдинг (Transport processes between fluids and clouds of suspended particles: some exact solutions. Spalding D. B.), Proc. Roy. Soc., 1957, A242, № 1231, 430-433 (англ.)

Показано, что для процессов обмена между движущейся жидкостью и взвешенными частицами (горение распыленных твердых и жидких топлив, абсорбция газовых компонентов распыленными р-рителями) ур-ние Эйлера для стационарного потока может быть преобразовано в ур-ние Фурье, описывающее нестационарный теплообмен в движущейся среде. Даны точные решения для одномерной системы, для системы с осевой симметрией и для реакторов с гомог., стационарным потоком; рассмотрены методы приближенного численного интегрирования для более сложных систем.
А. Каган

57723. **Закономерности псевдоожижения при обжиге руд.** Киути (Kiuchi Shunji), Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 1, 20—21 (японск.)

57724. **Измельчение в шаровых мельницах. Часть 1.** Нейман (Ball-mill grinding. Part I. Nijman J.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 2, 76—80 (англ.)

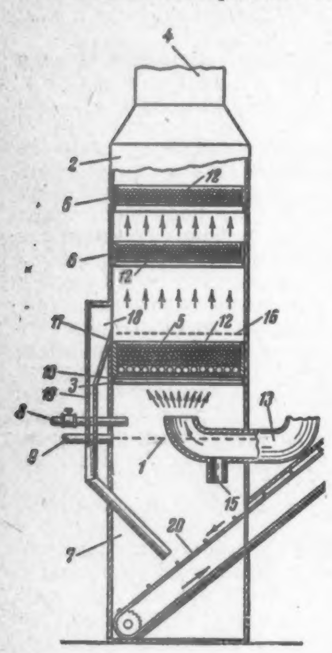
Обзор работ по вопросам процесса измельчения и распределения по размерам частиц помола в различных шаровых мельницах. Библ. 28 назв.
Б. Сумм

57725. **Номограмма для определения объема жидкости в сосудах с коническим днищем.** Перчас (Volume of liquid in a conical bottomed vessel (cone being full). Purchas D. B.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 4, 216 (англ.)

57726 П. **Способ и установка для обеспыливания газа.** Мак-Илвайн (Procédé pour le dépoussiérage d'un gaz et installation pour la mise en oeuvre de ce

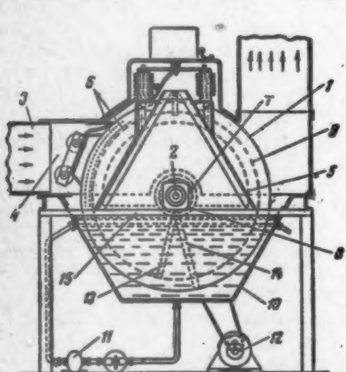
procédé. McIlvaine Robert L.) [Herbert Simpson Corp.]. Швейц. пат. 319567, 15.04.57

Запыленный газ поступает по входной трубе *13*, а очищ. газ удаляется по выходной трубе *4*. Внутри аппарата *2* находится первичный фильтрующий слой *5* и несколько вторичных слоев *6*. Нижняя часть *2* является ванной *7*, заполненной водой до уровня *1*. Постоянство уровня поддерживается переливной трубой *9*. Свежая вода подается по трубе *8*. Слой *5* размещен на металлич. решетке *10*, укрепленной на уголках *3*. Фильтрующие слои состоят из стеклянных шариков *12*, при этом в нижних слоях шарики крупнее, чем в верхних. Для обеспечения увлечения капель воды газом часть *13* сделана горизонтальной и опущена ниже *1*. Увлажненный газ входит в *2* через отверстие трубы *13*. Вода в *13* поступает через патрубок *15*. Задержанные фильтрами капли воды и пыль образуют над *5* слой жидкого шлама *16*, переливающийся через порог *17* в боковой короб *18*, откуда трубой *19* шлам направляется в *7*, где скребковым транспортером *20* удаляется из *2*. Ю. Скорецкий



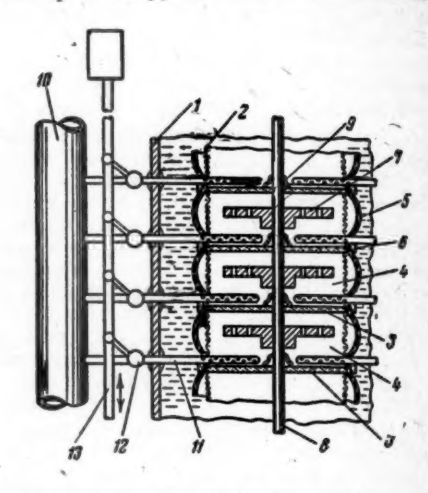
57727 П. Электрофильтр с вращающимися электродами (Rotary electrostatic filter) [Air-Maze Corp.]. Англ. пат. 733984, 20.07.55

Электрофильтр имеет ряд параллельных круглых осадительных пластин *1*, укрепленных на валу *2* и вращающихся вместе с последним внутри кожуха со штуцером для входа газа *3* и очистительной камерой *4*. В промежутках между смежными *1* установлены неподвижные осадительные пластины *5* и арочные коронирующие электроды *6*. Пластины *5* имеют полукруглую форму и укреплены на верхней части кожуха, опираясь своими нижними кромками *7* на желобки в изоляторах *8*, насаженных на *2* между *1*. Чтобы предоставить место для *6*, часть вращающихся пластин *9*, имеет меньший, чем *1*, диаметр. Электроды *6* питаются от отдельного источника слегка пульсирующим постоянным током высокого напряжения, вызывающим коронный разряд в междуэлектродном пространстве и зарядку взвешенных в газе частичек пыли. *1*, *2* и *9*, а также кожух фильтра заземлены и к заземлению присоединен второй полюс источника тока. Заряженные частицы пыли оседают на поверхности *1*, *5* и *9* в камере *4*, снабженной в нижней части жидкостной ванной *10*, где осевшая пыль смывается с вращающихся пластин. Кроме того, *1* и *9* дополнительно очищаются щетками *13* и *14*, а *5* и *8* — резиновыми пальцами *15*. Циркуляция жидкости производится насосом *11*, а шлам выводится через управляемый клапан *12*. Ю. Скорецкий



57728 П. Метод и аппарат для разделения смесей путем фракционного осаждения. Хинрикс (Method and apparatus for fractional precipitation of mixtures. Hinrichs Luther). Пат. США 2747973, 29.05.56

Аппарат состоит из вертикального цилиндрич. корпуса *1*, внутри которого находится перфорированный цилиндр *2*, разделенный по высоте горизонтальными фильтрующими перегородками *3* на ряд камер *4*, каждая из которых снаружи снабжена гибкой металлич.

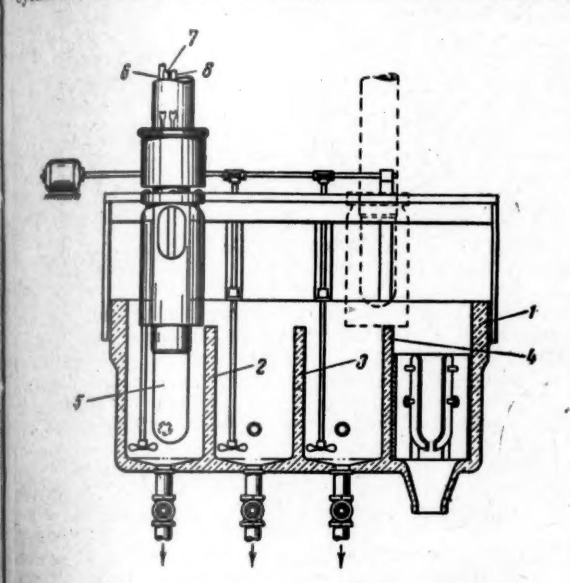


или резиновой оболочкой *5*, закрепленной с помощью колец *6*. Исходная смесь с очень малым расходом подается в верхнюю *4*. В течение короткого времени во все *4* по перфорированным патрубкам *11* подается некоторое кол-во р-ра осаждающего в-ва, под действием которого осаждается преимущественно труднорастворимый компонент, а маточный р-р обогащается более растворимым компонентом. Затем на короткое время открывается вентиль для удаления р-ра из нижней *4*, что обеспечивает перемещение р-ра, находящегося в аппарате, сверху вниз. Осадок, образовавшийся при взаимодействии компонентов исходной смеси и осаждающего в-ва, остается на *3*. Затем в каждую *4* подается р-ритель, растворяющий осадок, после чего вновь подается некоторое кол-во того же или другого осаждающего в-ва и одновременно из нижней *4* отбирается новая порция р-ра. Указанные операции повторяются до тех пор, пока более растворимый компонент не будет отделен в виде р-ра от менее растворимого. Последний накапливается в верхних *4*. Процесс проводится при перемешивании, осуществляемом с помощью дисков *7*, установленных на валу *8*, проходящем через отверстия в *3* по оси *2*. Эти отверстия уплотняются с помощью манжет *9*. Р-ры, применяемые в процессе, подаются по трубам *10*, находящимся снаружи аппарата. На *11* установлены вентили *12*, которые с помощью штока *13* могут одновременно открываться или закрываться. Пространство между *1* и *2* заполняется жидкостью с определенным уд. весом для выравнивания гидростатич. давления на *5*. Все переключения могут производиться автоматически. Перед началом работы все *4* заполняются р-рителем, который для удаления воздуха подается снизу. В качестве примера применения описанного метода ука-

зывается на возможность разделения с его помощью смеси редкоземельных элементов: Nd, Sm и Eu. В качестве осадителя применяется аммиак, а в качестве р-рителя — соляная к-та. В. Коган

57729 П. Фильтрующая установка. Камминг с (Filtering apparatus. Cummings Ross) [The United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2774479, 18.12.56

Предложена установка, позволяющая осуществлять фильтрование ценных продуктов без потерь. Это достигается за счет того, что все стадии фильтровального цикла осуществляются в одном резервуаре. Установка состоит из резервуара *1* прямоугольной формы, разделенного при помощи перегородок *2, 3* и *4* на четыре секции, заполняемые соответственно фильтруемой суспензией, промывной и высушивающей жидкостью



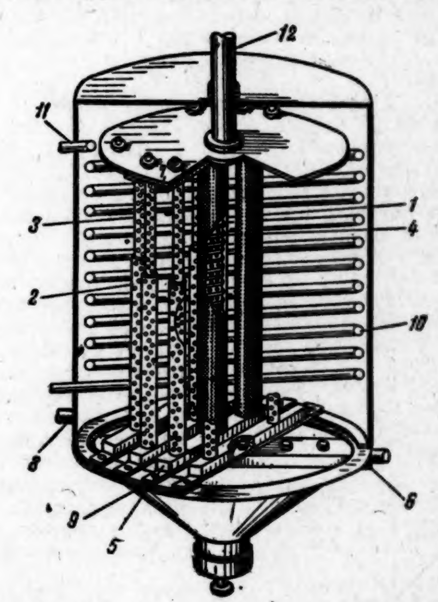
(четвертая секция служит для съема осадка), и двух фильтров *5*. Подъем *5* и перемещение их из одной секции в другую осуществляется вручную при помощи спец. механич. приспособлений. Отсасывание фильтрата, а также промывной и высушивающей жидкостей осуществляется через резиновые шланги *6, 7* и *8* в отдельные сборники. В. Реутский

57730 П. Автоматически действующий фильтрпресс. Штейнбергер, Паленга (Automatische Filterpresse. Steinberger Franz, Palenga Hans) [A.-G. für Unternehmungen der Eisen- und Stahlindustrie]. Пат. ФРГ 956667, 24.01.57

Фильтрпресс состоит из корпуса *1*, цилиндра *2*, поршня *3*, совершающего возвратно-поступательное движение при помощи кривошипного механизма *4*, перфорированной опорной плиты *5*, барабанов *6* и *7* и ленты фильтрующего материала *8*. Подлежащая фильтрации суспензия поступает под *3* через боковые окна в стенках цилиндра *2* и фильтруется через *8* под давлением опускающегося поршня. Давление, создаваемое *3*, регулируется изменением степени сжатия пружины *9*, расположенной в муфте *10* шатуна *11*, путем изменения положения упорного кольца *12*. В момент фильтрации *8* остается неподвижной, а *2* плотно прижимается к ней фланцами *13* либо за счет собственного веса, либо под давлением пружины *14*. Увеличение герметичности может быть достигнуто с помощью прокладки *15*. При подъеме *3* установленный на валу кривошипного механизма кулачок *16* при помощи коромысла *17* поднимает *2*. Почти одновременно (с небольшим опозданием) тяга *18*, соединенная с *11*, при помощи храпового механизма *19*, поворачивает *6* на такой угол, чтобы вывести из под *2* ленту *8* с отложившимся на ней осадком, после чего *2* снова опускается и цикл повторяется. Съем осадка с *8* производится при помощи скребка *22*. Фильтрат собирается в воронке *20* и отводится по трубе *21*. В. Реутский

57731 П. Усовершенствование рукавных фильтров (Filtre télescopique et perfectionnement aux filtres à manchons en toile) [Joseph Gazzini]. Франц. пат. 1130754, 12.02.57

Описан рукавный фильтр, в котором рукав *1* одевается на две трубы *2* и *3*, входящие одна в другую. Между *1* и *2* расположена пружина *4*. Трубы *2* укрепляются на коллекторах *5*, которые сообщаются с общим коллектором

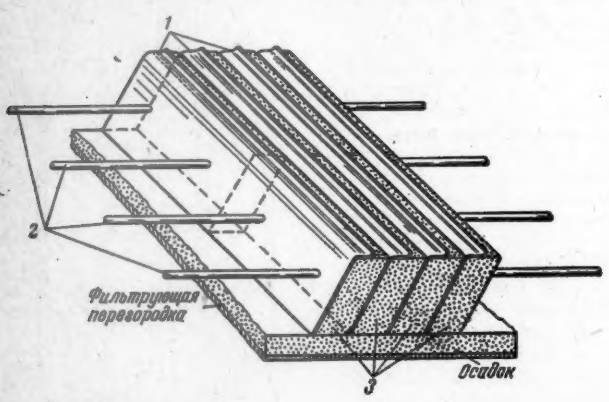


6, а *3* — на пластинах *7*. Сгущаемая суспензия поступает через *8*, осадок накапливается в конич. днище *9*, откуда периодически удаляется, а фильтрат уходит через *6*. Фильтр оборудован змеевиком *10* для охлаж-

дения или нагревания обрабатываемой суспензии. *1* периодически встряхивают с помощью штока *12*, при этом осуществляется обратный поток жидкости и промывка фильтрующей ткани. З. Хаимский

57732 П. Лента для промывки осадка на фильтрах. **Вейнхольд** (Waschband für Filter aller Art. Weinhold Karl). Пат. ФРГ 905012, 21.04.55

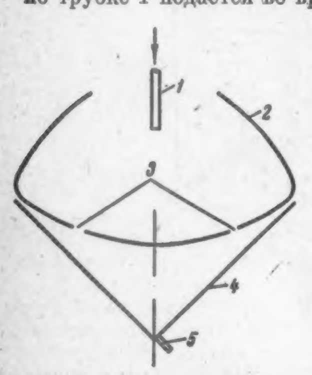
Предложена лента, облегчающая равномерное распределение промывной жидкости по поверхности осадка, находящегося на фильтрующей перегородке.



Лента состоит из перегородок *1*, расположенных наклонно к поверхности осадка, стальных тросов *2* и брикетов *3* из губчатой резины, вставленных в промежутки между *1*. В отличие от применявшихся до настоящего времени лент для промывки осадка предложенная лента характеризуется большей простотой конструкции и, в частности, отсутствием шарнирных соединений, что значительно облегчает возможность ее защиты от коррозии. Соединение перегородок с помощью стальных тросов сообщает ленте достаточную гибкость, что позволяет использовать ее не только при наличии плоской фильтрующей поверхности, но также и в фильтрах с выпуклыми фильтрующими поверхностями, напр. в барабанных вакуум-фильтрах. В. Реутский

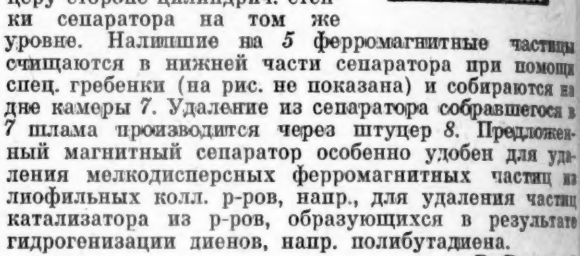
57733 П. Устройство для разделения эмульсий. **Заутер** (Vorrichtung zum Trennen von Emulsionen oder Dispersionen. Sauter Eugen) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 1007742, 31.10.57

Описано устройство для разделения эмульсий, компоненты которых имеют приблизительно одинаковые уд. веса и разные электропроводности. Эмульсия по по трубке *1* подается во вращающийся сосуд *2*, являющийся одним из электродов. Через отверстия *3* смесь поступает в воронку *4*, являющуюся вторым электродом. В пространстве между *2* и *4* создается неравномерное электрич. поле. Один компонент эмульсии направляется к кольцевой щели между *2* и *4*, а другой отводится по трубе *5*. В. Коган



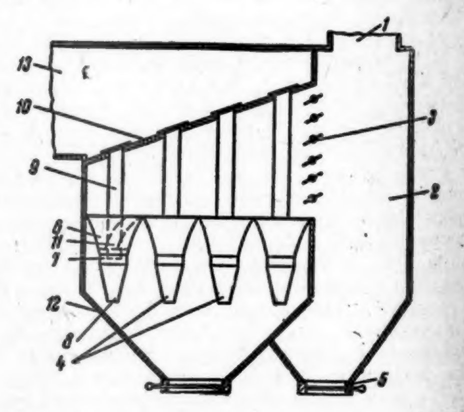
57734 П. Магнитный сепаратор. **Арнетт, Бьюэлл** (Magnetic separator. Arnett Raymond L., Buell Barry O.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2760638, 28.08.56

Предложен магнитный сепаратор для удаления мелкодисперсных ферромагнитных частиц из тонких суспензий и колл. р-ров. Сепаратор состоит из цилиндрич. корпуса *1*, магнитов *2* (всего в верхней половине сепаратора расположено 4 магнита), ферромагнитных полукольцевых пластин *3*, расположенных в верхней половине сепаратора, дисков *6*, насаженных на вал *4* и приводимых во вращение мотором, и ферромагнитных рифленых шайб *5*, укрепленных в зазорах между *6*. Подача суспензии, содержащей ферромагнитные частицы, производится через штуцер, расположенный на цилиндрич. стенке сепаратора в одной горизонтальной плоскости с его осью. Попадая в зазоры между вращающимися дисками с укрепленными на них *5*, р-р освобождается от содержащихся в нем ферромагнитных частиц и очищ. выходит через отводной штуцер, расположенный на противоположной по отношению к вводному штуцеру стороне цилиндрич. стенки сепаратора на том же уровне. Налипшие на *5* ферромагнитные частицы счищаются в нижней части сепаратора при помощи спец. гребенки (на рис. не показана) и собираются на дне камеры *7*. Удаление из сепаратора собравшегося в *7* шлама производится через штуцер *8*. Предложенный магнитный сепаратор особенно удобен для удаления мелкодисперсных ферромагнитных частиц из лиофильных колл. р-ров, напр., для удаления частиц катализатора из р-ров, образующихся в результате гидрогенизации диенов, напр. полибутадиена.



В. Реутский

57735 П. Устройство для частичного или полного улавливания взвешенных частиц аэрозолей. **Кастеллани** (Apparatus for the selective and/or total separation and collection of particles from suspension in fluid media. Castellani Pio Federico Faloppa) [Termokimik Corp.]. Пат. США 2773598, 11.12.56



Аэрозоль (А) через патрубок *1* подается в камеру для частичной сепарации *2*, размеры которой обеспечивают уменьшение скорости А до заданной величины. Из *2* А с помощью подвижных направляющих перегородок *3* направляется в ряд циклонов *4* для

полной сепарации, а отсепарированные за счет уменьшения скорости и изменения направления движения крупные частицы собираются в нижней части *2*, горловина которой снабжена затвором *5*. *4* состоит из раструба *6*, имеющего вверху шестиугольную форму и к низу переходящего в цилиндр *7*, к которому присоединен конич. патрубок *8*. Внутрь *6* и *7* входят трубы *9*, укрепленные на наклонной перегородке *10*. В пространстве между *6* и *9* установлены перегородки *11*, образующие спиральные каналы. Частицы, отделяющиеся при движении А по спиральным каналам, поступают в бункер *12*, из нижней части которого удаляются. Очищенный газ поднимается по *9* и отводится из камеры *13*. При небольшой производительности аппарат может иметь один циклон. В. Коган

57736 П. **Аппарат для смешения и распределения жидкостей. Белон** (Appareil desfiné au mélange et à la distribution de substances fluides. Baylon Maurice). Франц. пат. 1124803, 18.10.56

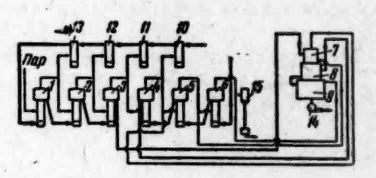
Аппарат состоит из резервуара, разделенного перегородками на необходимое число отсеков, способного перемещаться по вертикали с помощью тросов и лебедки и устанавливаться на заданном уровне для обеспечения самотека. Из нижней части каждого отсека отходит гибкая трубка, по которой поступает находящаяся в отсеке жидкость. Весь пучок трубок соединен с распределительным устройством, имеющим раздельный выход для каждой жидкости. На каждый выход одето сменное сопло для регулирования расхода жидкости. Струи жидкости, вытекающие из распределительного устройства, поступают в опрокидывающийся сосуд, ударяются в перегородки и затем стекают по стенке, на которой расположены смесительные устройства. Проходя через эти устройства, жидкости смешиваются. Для управления опрокидывающимся сосудом предусмотрена система рычагов. З. Химский

57737 П. **Нагревание выпарных и дистилляционных аппаратов и реакторов. Шобер** (Beheizung von Verdampfungs-, Destillier- und Reaktionsapparaten. Schober Karl) [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 967312, 31.10.57

Предложен циркуляционный цикл высокотемпературного теплоносителя (Т) (дифенил, дифенилоксид или их смесь). В части *1* жидкий Т нагревается и испаряется. Паро-жидкостная смесь поступает в сепаратор 2, где разделяется на жидкость и пар. Жидкость из *2* по *3* возвращается в *1*. Пар из *2* по *4* поступает в конденсатор *5*. Образующийся конденсат по *6* возвращается в *1*. Для увеличения объема системы при т-рах 250—350° включается приемник 7, имеющий форму сосуда или змеевика и расположенный выше, чем *1* и ниже. *5*. Циркуляция в направлении, указанном стрелками, возникает благодаря понижению давления при конденсации в *5*, а также под действием силы тяжести конденсата, образующегося в *5*. При этом конденсат собирается в *6* до уровня, который всегда выше верхнего витка в части *1*. Для быстрого охлаждения Т (при выключении *5*) *4* соединяют с *6* охлаждаемой трубой *8*. Вместо охлаждения *8* возможно также охлаждение *7* или *6*. А. Коган

57738 П. **Процесс выпаривания. Мэр** (Evaporating process. Mair James) [Goslin — Birmingham Manufacturing Co.]. Пат. США 2744571, 8.05.56

Описана многокорпусная установка для выпаривания вязких р-ров до конц-ий, при которых происходит частичное выделение твердой фазы, что может привести к отложению кристаллов на греющих поверхностях и значительному ухудшению условий теплопередачи (в частности для упаривания р-ра алюмината натрия в процессе получения алюминия из бокситов). Установка включает 6 корпусов (К) *1—6* и 3 связанных с ними испарительных резервуаров *7—9*. Поступающий на выпаривание р-р распределяется по двум направлениям. 1. 45÷70% р-ра проходят ряд нагревателей *10—13* и вводятся в К *1*, нагреваемый свежим паром; вторичный пар используется для нагревания К *2* и *13*, а р-р переводится из К *1* в К *2*; аналогично, вторичный пар, полученный в К *2*, используется в К *3* и *12*; вторичный пар из К *3* направляется в К *4* и *11*, а из К *4* — в К *5* и *10*. 2. 30÷55% р-ра поступает в К *6*, а оттуда в К *5* и К *4*. Конц-ия р-ра в К *1—3* близка к насыщению,



однако кристаллизации здесь не происходит; из К *3* р-р поступает в *7*, где осуществляется дальнейшее выпаривание, причем вторичный пар смешивается с паром из К *4*, имющим такую же т-ру. Р-р, упаренный в К *6—4*, смешивается с р-ром из *7* и поступает в *8*, где подвергается дальнейшему выпариванию; наконец, р-р из *8* переводится в *9*, где достигается требуемая конц-ия, после чего р-р выводится насосом *14*. Вторичный пар из *8* смешивается с паром из К *5*, а из *9* — с паром из К *6*, вместе с которым поступает в барометрич. конденсатор *15*. При такой схеме обеспечиваются хорошие условия теплопередачи в выпарных аппаратах и устраняется образование кристаллич. отложений на греющих поверхностях К. Ю. Петровский

57739 П. **Аппарат с разделенной греющей камерой для выпаривания в падающей пленке. Виганд, Хесс** (Fallstrom-Verdampfer mit unterteiltem Heizraum. Wiegand Joachim, Heß Fritz) [Wiegand Apparatebau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1009159, 7.11.57

В аппарате для выпаривания в падающей пленке может происходить инкрустация верхней части поверхности кипятильных трубок в-вом, содержащимся в исходном р-ре, вследствие того, что сплошная пленка жидкости образуется на некотором удалении от верха трубок. Предлагается применять аппараты с греющей камерой, разделенной по высоте на две части. В верхнюю часть теплоноситель или вовсе не подводится, или подается с более низкой т-рой, чем в нижнюю. Высота верхней части греющей камеры выбирается так, чтобы на выходе из нее создавалась сплошная пленка жидкости. В. Коган

57740 П. **Колонна для контактирования газа или пара и жидкости. Кюни** (Austauschkolonne. Kühni Fritz) [Margrit Ottilie Kühni-Rietmann]. Швейц. пат. 313368, 31.05.56

Предложена конструкция контактной тарелки для ректификационных и абсорбционных колонн. См. РЖХим, 1957, 65293. Ю. Петровский

57741 П. **Усовершенствованная насадка для беспорядочной загрузки в дистилляционные колонны и химические реакторы. Торнтон** (Improvements in

or relating to random packed elements for distillation and chemical process columns. Thornton John Desmond) [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 741030, 23.11.55

Предложена насыпная насадка для дистилляционных колонн и хим. реакторов, в которых осуществляется взаимодействие газа и жидкости. Каждый из элементов насадки выполняется из листовой заготовки, имеющей форму шестиконечной звезды с отверстием в центральной части. Отходящие лучи загибаются в противоположные стороны до соприкосновения, в результате чего образуется элемент, представляющий две соединенных между собою основаниями шестигранные пирамиды, причем в каждой пирамиде три грани свободны и образуют отверстия треугольной формы. Размер элемента в поперечнике ~13 *мм*. Насадка обладает развитой контактной поверхностью, высокой эффективностью и малым сопротивлением, что позволяет использовать ее в вакуумных дистилляционных колоннах. Ю. Петровский

57742 П. Усовершенствование абсорбционных, выпарных, дистилляционных колонн. Суитен (Improvements in absorption, stripping, distillation and like columns. Sweeten John Langhorne) [Metal Propellers Ltd]. Англ. пат. 742284, 21.12.55

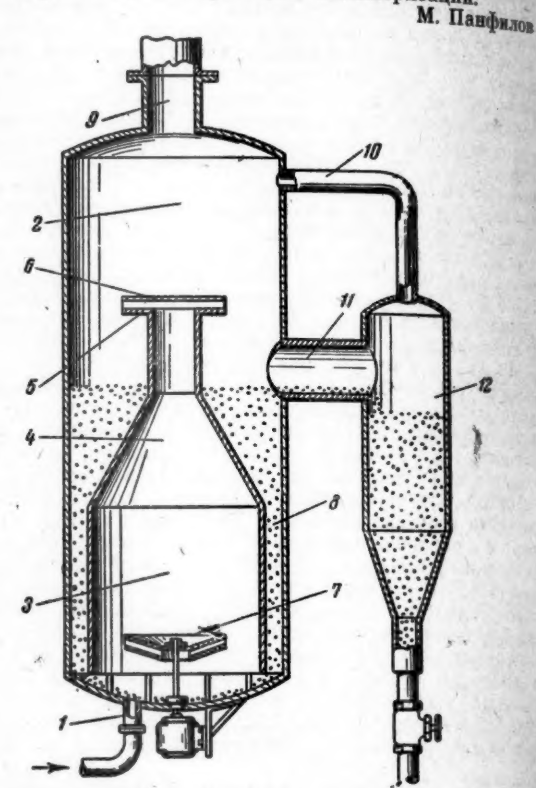
Предлагается конструкция решетчатой тарелки для контактирования жидкости и газа или пара. Тарелка образована рядом металлич. трубок, параллельных друг другу и расположенных с определенными интервалами в горизонтальной плоскости: образующиеся щели служат одновременно для прохода жидкости и газа. Концы трубок собраны в коллекторы, которые используются для подачи и отвода жидких или газообразных теплоносителей. Тарелки описанной конструкции особенно удобны в тех случаях, когда необходимо регулировать тепловой режим процесса взаимодействия фаз. Ю. Петровский

57743 П. Центробежный противоточный экстрактор. Подбельняк, Подбельняк, Дойл (Centrifugal countercurrent exchange device. Podbielniak Walter J., Podbielniak Wladzia G., Doyle Collin M.). Пат. США 2758784, 14.08.56

Центробежный экстрактор Подбельняка предлагается использовать для экстракции из р-ров, содержащих твердые частицы небольших размеров. Рекомендуется размер отверстий перфорированных пластин 3—7 *мм* при расстоянии между центрами 12—35 *мм*. Скорость вращения 2—5 тыс. об/мин. Такой экстрактор может применяться для экстракции пенициллина, хлормицина, витамина А и других в-в с обеспечением 90—95% извлечения. К. Сакодынский

57744 П. Метод и аппарат для контактирования и последующего разделения несмешивающихся жидкостей. Килпатрик (Method and apparatus for intimately contacting and then separating immiscible fluids. Kilpatrick Myron O.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат США 2747003, 22.05.56

Взаимодействие несмешивающихся жидкостей, а также органич. жидкостей с катализатором протекает в реакционной зоне *3*. Реагирующие компоненты поступают через штуцер *1*, смешиваются мешалкой *7* и подаются в разделительную зону *2*, проходя через конус *4* и далее в зазоре между фланцем *5* и крышкой *6*. Тяжелые компоненты (напр., катализатор) осаждаются в *2* и опускаются в кольцевом пространстве *8*. Избыток тяжелого компонента по переливной трубе *11* поступает в сосуд *12*. Легкие компоненты удаляются через штуцер *9*. Пары, выделяющиеся из катализатора в *12*, уходят по трубопроводу *10*. Аппарат может быть применен для проведения процессов алкилирования, изомеризации, полимеризации. М. Панфилов



57745 П. Установка для проведения реакций в псевдоожиженном слое. Минэмура Юдзи, Сиракава Косё, Сэки Нобору [Синъэцу кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4923, 23.06.56

Мелкоизмельченные частицы твердого реагента подаются шнеком в верхнюю часть вертикальной цилиндрич. печи. Нагретый до необходимой т-ры газообразный реагент поступает в нижнюю часть печи, проходит по вертикальным трубкам, расположенным над местом входа газа, и после этого движется навстречу твердым частицам, в результате чего достигается их псевдоожижение. Внутри каждой трубки на решетке находится насадка, турбулизирующая поток газа и улучшающая теплопередачу между газом и прореагировавшими твердыми частицами, которые перед удалением их из печи проходят в междутрубном пространстве. Печь может быть использована для получения цианамида кальция взаимодействием CaC_2 и N_2. М. Гусев

57746 П. Метод и аппарат для классификации порошкообразных твердых веществ. Моро (Procédé (et appareil) de classement et de séparation des solides à l'état de poudres. Moreau Raymond-Georges). Франц. пат. 1126482, 23.11.56

Аппарат состоит из цилиндрич. кожуха с тангенциальным вводом газа. В центре кожуха расположена вертикальная труба с форсункой для выбрасывания порошкообразного в-ва в радиальном направлении. Пыль увлекается газом при его вращательном движении и отбрасывается центробежной силой к стенкам кожуха. Тяжелая (или крупная) фракция быстрее достигает периферии и выходит через первый канал, а легкая (или мелкая) фракция удаляется через второй канал. В другом варианте при наличии осевого и

вращательного движения газа оба канала располагаются на разной высоте. З. Хаимский

См. также: Пластмассы в хим. аппаратостроении 58241. Сопротивление трубопроводов 58711. Очистка газов 57893, 57894, 57904, 57908, 58274. Гидроциклоны 58857. Фильтрование 58768, 58989, 58994, 59024. Фильтровальные ткани из синтетич. волокна 58164. Смешение 58153, 58887. Насос струйного типа 58074. Теплоотдача при кипении 56681. Теплообменники 57929. Газовые печи 58205. Электропечи 58167, 58204. Выпаривание 58972, 59539, 59587. Измельчение 58244, 58245, 58522, 59593. Гранулирование 59340. Трубопроводы из стекла 58191. Трубопроводы из пластмасс 59159. Упаковка пищевых продуктов 59216—59218. Упаковка целлюлозы 59535. Газгольдеры 58679. Перенос в газах 56590. Термодиффузия 58868. Ректификация 58632, 58842. Адсорбция 58736. Экстракция 57919, 58854. Кристаллизация 56678, 57950, 58171, 58226. Сушка 58100, 58168, 58244, 58618, 58991, 59545, 59555, 59572. Вязкость жидких углеводородов 56601. Вязкость р-ров сахара и мелассы 58936

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

57747. **Единая агрегатная система пневматических приборов. Кривой Ц. П., Новиков А. А., Шантурин П. М.,** Приборостроение, 1958, № 2, 1—7

Приводится подробное описание новых пневматич. приборов автоматич. контроля и регулирования, разработанных Центральной лабораторией автоматики, представляющих собой единую агрегатную систему и позволяющих осуществлять самые сложные системы регулирования. В основу работы приборов положен принцип компенсации сил. Основными приборами в разработанной системе являются пневматич. датчики с усилителем и преобразователем (все пневматич. датчики имеют линейные характеристики изменения выходного импульсного давления в зависимости от измеряемой величины при основной погрешности ±1%), вторичные показывающие и регистрирующие приборы, унифицированный изодромный регулятор и поршневой исполнительный механизм с позиционером. Кроме того, разработана вспомогательная аппаратура: элемент предварения, элемент соотношения, индивидуальный редуктор давления и фильтр воздуха. Даются технич. характеристики всех описываемых приборов. М. Людмирский

57748. **Автоматические обегающие устройства для управления процессами. Вальтер** (Automatic scanning of processing. Walter Leo), Ind. chim. belge, 1958, 23, № 1, 15—18 (англ.; рез. франц., флам., нем.)

В связи с усложнением хим. процессов управление ими становится все более и более сложным. Так как оператору приходится наблюдать за большим кол-вом приборов и регуляторов, необходимо разгрузить внимание оператора от второстепенных параметров. Для этой цели применяют так называемые обегающие устройства, которые непрерывно проверяют значение параметров и, в случае чрезмерного отклонения, подают сигнал оператору. В некоторых системах происходит при этом остановка искателей. В других системах номер, значение параметра и время, когда произошло это нарушение, печатаются автоматич. пишущей машинкой на ленте. При этом, так как скорость работы обегающей системы значительно превышает скорость печати, применяют запоминающие устройства, куда поступают информации об отклонении параметров и пишущее устройство «считывает» и печатает данные об отклонениях в определенной очередности. Так как информация о состоянии параметров необходима не только для ведения процесса, но и для учетных и статистич. целей, применяют периодич. печать данных обегающих устройств и при нормальном режиме. Для автоматич. последующей обработки этих данных они могут печататься на перфоленте для ввода в электронную счетную машину. И. Ихлов

57749. **Новое в области техники измерения и регулирования на выставке ИНТЕРКАМА в 1957 году. Лин** (Neuere Entwicklungen in der Meß- und Regeltechnik bei der INTERKAMA 1957. Liehn W.), Silikattechnik, 1958, 9, № 2, 86—89 (нем.)

Краткий отчет о конференции и выставке по автоматизации ИНТЕРКАМА (1957 г.). Указываются тенденции в области техники регулирования и измерения, в частности: а) распространение компенсационных методов измерения; б) применение щитов с мнемосхемами; в) отказ от вывода импульсных линий на щит управления и замена их электрич. или пневматич. дистанционными приборами с применением соответствующих датчиков преобразователей; г) автоматизация записи в цифровой форме; д) применение приборов автоматич. анализа. И. Ихлов

57750. **Аппаратура фирмы «Г. Кент» на Олимпийской выставке в Лондоне.—** (L'instrumentation «G. Kent» à l'exposition de l'Olympia.—), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 241, 480—482 (франц.; рез. англ.)

Описаны новые контрольно-измерительные приборы: регистрирующий электронный потенциометр с двумя скоростями полного пробега каретки по шкале (2 и 15 сек.), реверсивным двигателем с тахогенератором и синхронным вибропреобразователем на частоту 40, 50 и 60 *гц* с катушкой, защищенной экраном, благодаря чему паразитные токи не превышают 10^{-11} *а*; пневматич. регулятор трех взаимозависимых параметров (расхода воды, пара и уровня воды в котле), снабженный устройствами для компенсации падения т-ры в импульсных трубках и для компенсации уд. веса пара; пневматич. блок «Марк 20», характеризующийся наличием реактивной трубки, включенной параллельно системе сопло — заслонка, обеспечивающий высокую стабильность регулирования; новые четырехходовые панели дистанционного управления и бесшкальные регуляторы давления «FAF». З. Хаимский

57751. **Факторы, определяющие выбор систем обработки данных. Хикс** (Factors in selecting data handling systems. Hix Albert H.), ISA Journal, 1956, 3, № 6, 187, 188—191 (англ.)

Для проектирования установки систем (С) автоматич. обработки данных измерений необходима следующая миним. информация: а) детальное описание всех контрольных точек технологич. схемы; б) типы и размещение измерительных элементов и датчиков; в) опись требуемых математич. и др. операций с данными; г) результаты сравнения различных типов счетно-решающего оборудования; д) полная стоимость установки выбранной С; е) опись преимуществ, получаемых в результате установки С. При установке С на действующем объекте следует учитывать нежелательность полной замены существующих приборов и систем дистанционных измерений, а также то, что зачастую выбор места установки С может диктоваться существующим расположением технологич. оборудования. Прилагаются образцы составленных описей и таблиц для выбора С. И. Ихлов

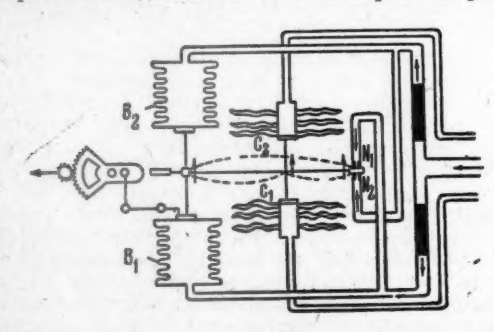
57752. **Измерение плотности жидкости. Уэйлен** (Liquid density measurement. Whalen F. C.), Pro-

cess Control and Automat., 1957, 4, № 11, 409—411 (англ.)

Приведены принципиальные схемы и краткие описания плотномеров (П) для жидкости, в том числе: пьезометрич. с продувкой газа, поплавковых и весовых. Показывается метод устранения влияния уровня жидкости на показания П и способ подавления нуля при измерении плотности в узком диапазоне. Описаны поплавковые П с уравновешиванием подъемной силы поплавка пружиной, пневматикой и цепью. В весовых П взвешивается постоянный объем жидкости в сосуде, подвешенном на пружинах или пневматич. взвешивается петля трубопровода, через который протекает исследуемая жидкость. Последний П особенно пригоден для измерения плотности пульп и других жидкостей с возможным оседанием твердых частиц. Для правильной работы такого П необходимо поддерживать в нем высокую скорость исследуемой жидкости. Приведены схемы автоматич. регулирования плотности по показаниям этого П (фирмы Rotameter Co.) в процессах приготовления известкового молока и регенерации осушителя (LiCl) при осушке воздуха. И. Ихлов

57753. **Новый микроманометр с усилением давления.** Такэда, Судзуки (A new pressure-magnifying type sensitive pressure gauge. Takeda Shinichiro, Suzuki Hiroshi), Proc. 6th Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1956. Tokyo, 1957, 415—418 (англ.)

Разработан микроманометр (М) для измерения малых разностей давления. В М измеряемая разность



давления перемещает 2 многомембранные коробки C_1 и C_2, которые через рычаг передвигают заслонку по отношению к соплам N_1 и N_2. При этом возникает усиленная в несколько десятков раз разность давлений в сильфонах B_1 и B_2, возвращающая заслонку в первоначальное положение (обратная связь по перемещению). Сильфоны связаны рычажной и секторной передачей со стрелкой М. Приводятся статич. и динамич. расчеты М. Шкала М 0—5 *мм* вод. ст. Погрешность 1% от максим. значения шкалы. Чувствительность 0,01 *мм* вод. ст. Постоянная времени 0,2 сек. Время успокоения 0,8 сек. М может измерять переменные давления с частотой до 0,5 *гц*. Наклон на угол до 5° не вносит заметной погрешности. При подстройке нуля М пригоден для измерений при наклоне до 20°. Разность давлений в 1 *мм* вод. ст. вызывает перемещение конца указательной стрелки на 39,1 *мм*. И. Ихлов

57754. **Регулятор расхода свободного истечения.** Колков Н. Ф., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 36—37

Описание пневматич. регулятора расхода, измерительным устройством которого является поплавок, помещенный в камере, из которой свободно вытекает жидкость через калиброванную диафрагму. М. Людмирский

57755. **Термопары, поверхностные и радиационные пирометры.** Сикора (Thermoelemente, Oberflächen- und Strahlungspyrometer. Sykora), Keram. Z., 1958, 10, № 2, 57—59 (нем.)

Краткое описание принципа действия и применения погружных и поверхностных термопар и радиационных пирометров. Приводятся рекомендации по их установке и возможные погрешности измерения. И. Ихлов

57756. **Методы контроля качества для случая двух зависимых переменных.** Джэксон (Quality control methods for two related variables. Jackson J. Edward), Industr. Quality Control, 1956, 12, № 7, 4—8 (англ.)

Рассматриваются вопросы применения статистич. методов контроля двух зависимых переменных. Приведены примеры расчетов, когда зависимыми переменными являются 2 хим. компонента. Б. Вольтер

57757. **Новый прибор для определения влажности.** Диппель (Ein neues Gerät zur Bestimmung der Feuchtigkeit. Dippel Walther), Kälte, 1958, 11, № 1, 28—31 (нем.)

Показаны недостатки метода сухого и влажного термометров для определения влажности воздуха. В разработанном новом приборе чувствительный элемент термометра окружен фитилем, пропитанным LiCl. Через намотанные на этот фитиль 2 проволоки пропускают электрич. ток от трансформатора. При этом повышение силы тока вызывает повышенное испарение влаги из фитиля, в результате чего повышается сопротивление р-ра LiCl и ток уменьшается. Таким образом, каждому значению влажности соответствует определенная т-ра равновесия, отсчитываемая по термометру, который может быть откалиброван, или в *г* H_2O на 1 *л* воздуха или в °С точки росы. Так как прибор указывает малые изменения влажности, вызываемые легкими воздушными протоками, чувствительный элемент окружен перфорированным экраном, демпфирующим показания прибора и одновременно служащим защитой чувствительного элемента от повреждения. Установка второго термометра для измерения наружной т-ры воздуха позволяет определять и относительную влажность воздуха. Точность прибора ±1% абс. влажности и ±2% относительной влажности. Замена р-ра LiCl производится 1 раз в 2 года при нормальной т-ре и 1 раз в год при повышенной т-ре. Обычно термометр жестко связан с указывающим прибором, хотя можно осуществлять и дистанционное измерение, применяя термопатрон с капилляром или электрич. термометр. И. Ихлов

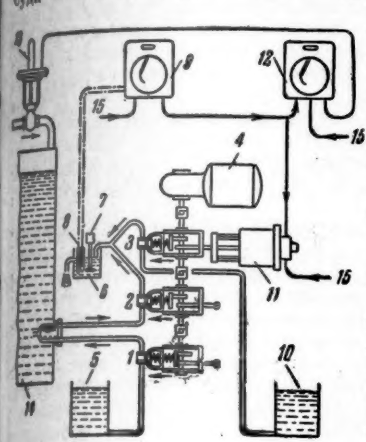
57758. **Эффект заземления pH-метра со стеклянным электродом, применяемого на химических заводах.** Мори (Mori Masaki), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, 6, № 12, 604—607 (японск.; рез. англ.)

При измерении или регулировании величины pH электронным pH-метром со стеклянным электродом на хим. з-дах необходимо тщательно следить за заземлением измеряемого р-ра. Р-р в трубопроводе, баке и т. п. имеет обычно электрич. потенциал, отличный от потенциала земли. Приводятся рекомендации, обеспечивающие стабильность и точность измерения pH с помощью электронного pH-метра со стеклянным электродом. Г. Людмирская

57759. **Титрующий регулятор непрерывного действия для кристаллизирующихся растворов, используемых в химических процессах.** Харт (A continuous titrator controller for chemical process slurries. Hart Porter), ISA Journal, 1957, 4, № 10, 472—473 (англ.)

Фирма The Dow Chemical Co. разработала систему

регулирования кислотности или щелочности кристаллизирующихся р-ров. Применяются три насоса с регулируемой подачей (ходом) *1*, *2* и *3*, приводимые в действие от общего мотора *4*. Насос *1* подает из сосуда *5* в анализную линию воду для растворения кристаллов. Подача *1* устанавливается вручную так, чтобы она была несколько меньше подачи *2*, который подает смесь воды и анализируемой жидкости в измерительную ячейку *6* с мешалкой *7*. Фаза работы *1* и *2* выбрана такой, что *2* засасывает жидкость тогда, когда *1* нагнетает воду. Этим достигается точное смешение воды с жидкостью. В *6* установлена электродная пара *8* (стеклянный электрод в паре с каломельным), воздействующая на рН-метр *9* с пневматич. выходом. рН-метр *9* управляет ходом *3*, добавляющего в *6* р-р к-ты из сосуда *10* так, чтобы жидкость в *6* имела постоянное рН. При этом давление сжатого воздуха в линию к сервомотору *11*, переставляющему ход *3*, определяется кислотностью или щелочностью измеряемой жидкости. Это давление регистрируется регулятором давления *12*, который, воздействуя на пневматич. клапан *13* подачи к-ты в аппарат *14*, поддерживает в *14* постоянную щелочность. Система питается сжатым воздухом в точках *15*. И. Ихлов



57760. **Автоматический регистрирующий сахариметр.** Гейтс (An automatic recording saccharimeter. G a t o s J. W.), Chemistry and Industry, 1958, № 7, 190—193 (англ.)

Описан макет автоматич. сахариметра, состоящего из горизонтально расположенной 3-дюймовой трубы длиной 765 *мм*, внутри которой установлены миниатюрная ртутная лампа и линза, направляющая световой пучок, параллельный оси трубы, на светофильтр, выделяющий монохроматич. зеленые лучи с длиной волны 546 μ. Пучок зеленых лучей направляется далее на поляризующий фильтр («Polaroid» HN 24), пропускающий только плоско-поляризованный луч, который проходит через модулятор, представляющий собой цилиндр из спец. стекла длиной 10 *см*. Последний служит сердечником электромагнита, обмотка которого питается переменным током частотой 50 *гц*. Под действием переменного магнитного поля в стекле происходит вращение плоскости поляризации света (эффект Фарадея). Полученный таким образом модулированный луч проходит далее через изготовленную из высококачественного кварцевого стекла кювету, заполненную измеряемым р-ром сахара. Длина кюветы 0,75 *мм*, рабочий объем 0,021 *мл*. При пропускании луча происходит вращение плоскости поляризации, пропорциональное конц-ии р-ра. После кюветы луч проходит через второй стеклянный цилиндр, длиной 5 *см*, служащий сердечником компенсационного электромагнита постоянного тока, и, пройдя через светофильтр, попадает на фотоумножитель с катодом диам. 1 *см*. Фототок, пройдя через фильтр, задерживающий первую гармонику, поступает на вход фазочувствительного усилителя, выходной ток которого питает обмотку компенсационного электромагнита. Под действием последнего происходит поворот поляризованного луча в направлении, обратном вращению, которое вызывается измеряемым р-ром, до тех пор, пока не наступит момент компенсации. Прибор позволяет измерять конц-ии до 70% сахара (весовых) с чувствительностью 0,2%, что соответствует изменению направления луча на 0,001°. Поверхности стеклянных цилиндров покрываются тонкой пленкой MgF_2 для предупреждения отражения. Регистрация показаний осуществляется на ленточном самописце. Б. Сумм

57761. **О влиянии некоторых нелинейных характеристик элементов изодромного регулятора на динамические свойства системы автоматического регулирования.** Круг Е. К., Минина О. М. Автоматика и телемеханика, 1957, 18, № 10, 886—898

На основании исследования систем автоматич. регулирования с изодромным регулятором делается вывод, что при возмущении по заданию ограничение скорости изодромного элемента улучшает переходной процесс, а введение нелинейного преобразователя в пропорциональный элемент улучшает переходной процесс при возмущении по нагрузке, если ограничены положение регулирующего органа и скорость изодрома. Б. Вольтер

57762. **Автоматизация в производстве водяного газа.** Суяма (Suyama Ayato), Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1957, 36, № 363, 583—587 (японск.; рез. англ.)

Описывается система автоматизации технологич. процесса получения водяного газа с использованием программного устройства циклич. управления генераторами. Г. Людмирская

57763. **Новая, полностью автоматизированная установка для приготовления шихты в стекольной промышленности.** Зейдлиц (Eine neue vollautomatische Gemengeanlage für die Glasindustrie. S e i d l i t z W o l f g a n g), Silikattechnik, 1958, 9, № 2, 83 (нем.)

Спроектирована автоматизированная установка приготовления шихты для варки стекла. В этой установке все компоненты подаются ленточными и вибрационными питателями и взвешиваются автоматич. весами, управляемыми с центрального щита управления. И. Ихлов

57764. **Экономия в 20 000 долларов в год за счет автоматизации на бумажной фабрике.** Уэйермаллер (Paper company saves $ 20.000 per year with automatic control. W e y e r m u l l e r G o r d o n), Chem. Process., 1957, 20, № 10, 144—147 (англ.)

Автоматизирован процесс регенерации Na_2S. Установка обрабатывает 49 *т/час* сухого твердого остатка и производит 350 *т/сутки* пара. И. Ихлов

57765 П. **Измерительное устройство.** Белчер (Measuring apparatus. B e l c h e r W a l l a c e E., Jr) [Minneapolis-Honeywell Regulator Co.]. Пат. США № 2755020, 17.07.56

При измерении производственных параметров часто требуется проведение всякого рода математич. операций с результатами измерений. Напр., для измерения весового расхода газа необходимо измерить перепад давления на диафрагме, давление и т-ру газа и полученные данные ввести в счетно-решающее устройство для получения результата. Предлагается применять для этой цели для каждого параметра измерительное устройство с омич. или индукционным датчиками, сигнал с которых измеряется автоматич. уравновешенным мостом. При этом угол поворота реохорда этого моста является мерой величины данного параметра. На ось реохорда насаживается диск с тре-

ми группами отверстий соответственно трем разрядам десятичной системы. Эти отверстия имеют такую конфигурацию и так расположены по отношению к 30 фотоэлементам, что в зависимости от угла поворота диска всегда освещено по одному фотоэлементу каждого разряда, в результате чего в счетно-решающую машину подаются 3 сигнала, соответствующие трехзначному числу, определяющему величину измеряемого параметра. Приводятся схемы включения датчиков для измерения т-ры, давления и расхода. Для линеаризации показаний расходомеров применяется колокольный дифманометр с фигурным поплавком. Для линеаризации показаний термопары рекомендуется схема автоматич. потенциометра с двумя связанными друг с другом реохордами, включенными в противоположные вершины измерительного моста. И. Ихлов

57766 П. Усовершенствование объемных расходомеров. Эйнсуэрт, Ивли (Improvements in of relating to volumetric measuring devices. Ainsworth Mark, Eveleigh John William) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 740917, 23.11.55

Предлагается конструкция объемного расходомера для газов, в котором в качестве разделительного тела применена пленка (П) жидкости. В этом приборе при движении через него газа образуется П, которая под действием газа движется вверх по измерительной трубке определенного объема. При достижении П определенного положения она замыкает цепь сетки электронного реле, которое заставляет сработать счетное устройство и переключает поток газа для повторения цикла (новое образование П). После замыкания цепи П разрушается от соприкосновения с электродами электронного реле. Изменяя положение контактирующих электродов и геометрич. размеры измерительной трубки, можно изменять пропускную способность прибора от нескольких *см*^{3} до 20 *л* в мин. Перепад давления на приборе чрезвычайно мал и при 2 *л/мин* не превышает 0,5 *мм* вод. ст., что позволяет применять прибор для измерения расхода воздуха при дыхании животных и пульсирующих расходов газов. И. Ихлов

57767 П. Термочувствительный элемент. Ланг (Temperature responsive device. Lang Delmer T.) [Walter Kidde — Pacific]. Пат. США 2764651, 25.09.56

Предлагается термочувствительный элемент для сигнализации т-ры, состоящий из манометрич. термометра с пружиной Бурдона (ПБ), заполненной жидкостью (ацетоном). Контакт укреплен непосредственно на ПБ. Ввиду малого объема измерительной системы по сравнению с термопатроном получается значительное изменение давления в зависимости от т-ры. Заполнение системы жидкостью при т-ре близкой к сигнальной позволяет применять ПБ на малое давление, что придает системе крутую характеристику (релейную). Для защиты ПБ от порчи при превышении т-ры предлагается защитное устройство, состоящее из мембраны, с одной стороны которой подведена манометрич. жидкость системы, а с другой — имеется закрытый объем, в котором создано давление, соответствующее верхнему допустимому давлению на ПБ. При повышении т-ры выше допустимого мембрана отходит от упора и допускает расширение жидкости без существенного повышения давления. И. Ихлов

57768 П. Система автоматического регулирования вязкости. Норрис (Viscosity control system. Norris Edward O.). Пат. США 2773507, 11.12.56

Патентуется система, предназначенная для непрерывного измерения и регулирования вязкости жидкости путем добавления в нее определенного кол-ва компонента, отличающаяся конструкцией вискозиметра ротационного типа и системы пневматич. регулирования. Г. Людмирская

57769 П. Устройство для отмеривания жидкости. Брус, Мак-Кланг (Liquid metering device. Bruce Ralph E., McClung Roger M.) [Production Control Units, Inc.]. Пат. США 2775870, 1.01.57

Предлагается конструкция дозатора для отмеривания одинаковых порций жидкости. Выталкивание дозируемой жидкости производится гидравлич. (масляной) системой через разделительную мембрану. Управление электрич. Имеется автоматич. температурная компенсация. Б. Сумм

57770 П. Усовершенствование в системе подачи жидкости. Адамс (Improvements in or relating to liquid delivery systems. Adams Kenneth Beatson) [Wayne Tank and Pump Co. Ltd]. Англ. пат. 740964, 23.11.55

Предлагается конструкция клапана (К), который при его открытии (вручную) автоматически блокируется шариковым запорным устройством. При этом К остается открытым все время пока через него протекает жидкость. Прекращение потока жидкости отпирает шариковое запорное устройство и К автоматически закрывается. Этим исключается возможность оставления открытым К на линии розлива жидкостей, когда расходомер, отмерив определенное заданное кол-во жидкости, прекращает ее подачу, в тех случаях, когда один расходомер может быть использован для нескольких трубопроводов, и оставление К открытым может вызвать неправильное направление потока жидкости. И. Ихлов

57771 П. Временной клапан. Де-Шейн, Нeec (Timing valve. De Schane Dale L., Neas Oliver W.) [Flo-Matic Valve Co.]. Пат. США 2768683, 30.10.56

Предлагаемый клапан (К) предназначен для тех случаев, когда необходимо на определенное время соединить трубопроводы или аппаратуру с атмосферой или с другим аппаратом, главным образом при продувках или промывках. Для этой цели К выполнен в виде золотника, связанного с рукояткой. Для приведения в действие К необходимо потянуть за его рукоятку, чем производится переключение потока, и повернуть эту рукоятку по часовой стрелке на угол, соответствующий желательному времени открытия К. При этом заводится часовой механизм и защелка удерживает К в этом положении до тех пор, пока под действием часового механизма рукоятка не вернется в исходное положение и этот механизм освободит защелку, в результате чего золотник К вернется в первоначальное положение под действием пружины. И. Ихлов

57772 П. Многоходовой тарельчатый вращающийся клапан с автоматическим управлением. Стерлинг (Automatically controlled, multiway, rotary plate valve. Stirling Albert Y.). Пат. США 2777515, 15.01.57

Патентуется конструкция многоходового клапана с электромоторным приводом для переключения потоков жидкости в различных циклич. процессах. Б. Сумм

57773 П. Дифференциальная система анализа и регулирования. Хатчинс (Differential analyzer and control system. Hutchins Joseph W.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2764536, 25.09.56

Предлагается схема автоматич. регулирования разделительной колонны для отделения нормального бутана от бутилена в присутствии других C_4 и дивинила. По этой схеме расход головного продукта регулируется по показаниям ИК-газоанализатора, причем отбор газа для анализа производится с определенной тарелки колонны. Между этой же точкой отбора и точкой, лежащей несколькими тарелками выше, включен дифференциальный ИК-анализатор. Через одну кювету этого газоанализатора проходит газ из ниж-

ней точки, а через другую кювету — из верхней. В зависимости от разности поглощения ИК-излучения в обеих кюветах регулируется подача пара. Уровень в кубе колонны регулируется изменением расхода кубового продукта. Давление регулируется дросселированием выхода из колонны. Давление в сборнике конденсата регулируется байпасированием теплообменника-холодильника. Уровень в этом сборнике регулирует подачу флегмы.
И. Ихлов

57774 П. **Метод и прибор для контроля и регулирования сушки изделий. Жильсон** (Procédé et dispositif pour le contrôle et la régulation du séchage de produits humides à l'intérieur d'un séchoir. Gilson Pierre-Charles-Jean). Франц. пат. 1114016, 6.04.56

Патентуемая схема программного регулятора сушки изделий, в частности кирпича, основанного на применении устройства, названного автором «ретрактометром», служащего для измерения усадки кирпича с помощью двух игл, втыкаемых на определенном расстоянии в один из кирпичей высушиваемой партии. Сдвиг игл в результате усадки преобразуется в электрич. сигнал, служащий для управления движением вагонеток с кирпичом через туннельную сушилку.
З. Хаимский

См. также: Применение изотопов в пром-сти 57664—57666. Весовой счетчик для барды 58976. Применение хроматографии для анализа углеводородов 58733. Измерение pH варочной к-ты в сульфитном котле 59511. Фотоколориметр 57268. Определение загрязнения смазочных масел методом электропроводности 58831. Автоматический сахариметр 58945, 58954. Прибор для контроля пластичности бетонной массы 58261. Автоматический контроль работы полимеризационной установки нефтеперерабатывающего з-да 58686. Автоматическое регулирование теплового режима коксовых печей 58634. Контрольно-измерительные приборы в коксовом произ-ве 58635. Сигнализация поступления бражки в брагоректификационный аппарат 58973. Автоматическое взвешивание угольной шихты 58622.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

57775. **Коррозия и защита металлов. Цзо Цзинь**, Хуасюэ гун-е, 1958, № 1, 57—65 (кит.)

Обзор. Библ. 17 назв.
М. Мельникова

57776. **Коррозия и исследования коррозии. Геллингс** (Corrosie en corrosie — onderzoek. Gellings P. J.), Lastechniek, 1958, 24, № 1L, 1—5 (гол.; рез. англ.)

Обсуждены некоторые вопросы теории коррозионных процессов и практики коррозионных исследований.
Из резюме автора

57777. **Повреждения из-за электролитической коррозии. Швенкхаген** (Schäden durch elektrolytische Korrosion. Schwenkhagen H. F.), Maschinenschaden, 1956, 29, № 11—12, 161—168 (нем.)

Рассмотрены основные положения электрохим. коррозии блуждающими токами и предохранения конструкций от действия этих токов.
Я. Лапин

57778. **Схема классификации в коррозионных вопросах. Брейшер** (A classification scheme for corrosion topics. Brasher D. M., Miss), Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 2, 39—42 (англ.)

Разработана схема классификации по вопросам коррозии, а также форма карточки для запросов. Классификация состоит из 8 основных разделов: 1) общие вопросы, 2) испытания, 3) характеристика явлений коррозии, 4) коррозионные среды, 5) меры предотвращения коррозии, 6) конструкционные материалы, 7) оборудование, 8) пром-сть. Каждый из этих разделов имеет много различных подразделов. В основу данной схемы положена классификация, принятая в свое время Национальной ассоциацией коррозионных инженеров США (Corrosion, 1952, 8, № 12).
Ю. Аронсон

57779. **Сопротивление пограничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах хлорида алюминия. Балодис Ю. Р., Клявиньш З. В., Лиепиньь Л. К.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 15, 267—274

Измерены значения коррозии (Δg), электродные потенциалы (ϱ), пограничное сопротивление (R) Al 99,48% в 0,001—5,0 н. $AlCl_3$ при 20°. Величины Δg, ϱ, R представлены в зависимости от времени выдержки образцов в р-рах различной конц-ии. Приводится вывод о наличии обратной зависимости между скоростью коррозии Al и омич. сопротивлением пограничного слоя, сохраняющейся в области водородной и кислородной деполяризации.
А. Шаталов

57780. **Влияние поверхностноактивных веществ на коррозию металлов в кислых средах. Лошкарев М. А., Ростовцева В. К., Аврунина А. М.**, Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 135—146

Методом поляризационных кривых и весовым путем исследовано влияние на кислотную коррозию Pb и Sn ряда поверхностно-активных в-в (I), используемых при осаждении этих металлов. Агрессивными средами для Pb и Sn служили соответственно 1 н. р-р HNO_3 и 5 н. р-р HCl. Анализ кривых катодной и анодной поляризаций в чистых р-рах к-т и в тех же р-рах с добавками I показал, что в случае применения Pb лучшее защитное действие оказывают в основном анионные добавки, что предположительно объясняется появлением дополнительного потенциального барьера, связанного с необходимостью проникновения H_3O^+ через плотный адсорбционный слой. Действие анионных добавок хорошо согласуется с зарядом поверхности Pb в принятых условиях (ε_s для Pb —0,22 *в* по водородной шкале, $\varepsilon_{g=0}$ = —0,69 *в*). В случае Sn поведение I находится в хорошем согласии с предположением, что торможение процесса саморастворения Sn может наблюдаться под влиянием молекулярных добавок (для Zn ε_s = —0,41 *в* и $\varepsilon_{g=0}$ = от —0,35 до —0,40 *в*). Рекомендуется использовать в качестве замедлителей кислотной коррозии Pb и Sn камфору и некаль BX соответственно.
М. Полтева

57781. **Окалинообразование на 25-процентной железоникелевой стали в воздухе, содержащем водяной пар и сернистый газ. Ипатьев В. В., Иванова М. А., Милюц Г. Б.**, Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 227, 48—58

Определялось влияние паров воды и SO_2 на процесс высокотемпературного окисления Ni и сплава 25% Ni — 75% Fe. Скорость окисления (CO) определялась путем периодич. взвешивания образцов, помещенных в окисляющую газовую среду в интервале т-р 750—980°. Окисляющей средой служили сухой воздух, воздух с 1%, 10—20% водяного пара и 100%-ный водяной пар. При исследовании CO Fe-Ni-сплава при 750—980° установлено, что увеличение влажности воздуха до 10—15% увеличивает CO этой стали. Добавка SO_2 в кол-ве 1—5% при 750—800° не оказывает заметного влияния на окалинообразование как Ni, так и Fe-Ni-сплава. Приводятся результаты исследования окалины, показывающие, что во всех случаях, независимо от состава среды, внешняя часть окалины состоит только из окислов Fe, которые располагались слоями и не содержали Ni. Внутренняя, граничащая с металлом часть окалины не была слоистой, по составу яви-

лась гетерог. В сухом воздухе FeO в окалине не содержится, во влажном появляется в виде отдельного слоя. Толщина этого слоя увеличивается с увеличением влажности среды. Р. Салем

57782. Стойкость двусернистого молибдена против газов при высоких температурах. Эккерт (Beständigkeit von Molybdänisulfid gegenüber Gasen bei höheren Temperaturen. Eckert G.), Werkstoffe und Korrosion, 1958, 9, № 2, 69—72 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены результаты определения стойкости двусернистого молибдена (I), применяемого в качестве смазочного материала против газов при высоких т-рах. Оценкой стойкости являлась «граница т-ры», т. е. т-ра, при нагреве до которой и выдержке в течение 30 мин. в потоке газа происходило разложение $\leqslant 1\%$ имевшегося кол-ва I. Такими т-рами для воздуха установлено 280°, для водорода 715°, для смеси водорода и азота с объемным соотношением 20 : 80% 870°, для той же смеси с объемным соотношением 12 : 88% 985°. Указывается, что на практике наблюдаются более низкие т-ры разложения, так как применяются пленки смазочного материала, в то время как при исследовании применялся порошкообразный I. М. Кристаль

57783. О защитном действии хрома при коррозии сплавов Fe-Cr-парами серы. Семенова А. К., Гельд П. В., Физ. металлов и металловедение, 1957, 5, № 2, 378—379

Исследования кинетики окисления сплавов Fe-Cr (0—19,29% Cr) парами S ($P_{S_2} = 50$ *мм* рт. ст.), а также исследования структурных особенностей образующейся окалины показали, что сульфидная окалина растет в результате встречной диффузии части металла и металлоида. При этом Cr накапливается во внутреннем слое окалины. Коррозионная стойкость сплавов возрастает с повышением содержания Cr и достигает наибольшего значения при 12% Cr. Внутренний слой окалины при этом состоит из чистой шпинели $FeCr_2S_4$. Показано, что роль Cr в процессах оксидной и сульфидной коррозии его сплавов с железом идентична. Р. Салем

57784. Влияние температуры на скорость коррозии металлов. Герасимов В. В., Розенфельд И. Л., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1166—1171

Исследование влияния т-ры на коррозионное и электрохим. поведение Fe, Cu, Zn, Ni, Pb и Mg в р-рах 0,1 н. NaCl (I), I + 0,1 н. HCl, I + 0,1 н. NaOH, I + + 0,1 н. $KMnO_4$ при 0, 20, 50, 80 и 95° показало, что скорость коррозии (СК) Fe, Pb, Zn и частично Cu (> 50—60°) в нейтр. среде, Pb и Zn в щел. среде лимитируется скоростью транспорта O_2. Повышение т-ры увеличивает скорость диффузии и уменьшает растворимость O_2, поэтому кривая зависимости СК перечисленных металлов от т-ры проходит через максимум. Так же меняется в зависимости от т-ры и величина предельного диффузионного тока. В «закрытой системе» для Cu в р-ре I кривая зависимости СК от роста т-ры не проходит через максимум. Величина предельного диффузионного тока в этих условиях для Fe и Cu также непрерывно растет с увеличением т-ры. В результате исследования кинетики катодного процесса восстановления O_2 на Pt в р-ре I было установлено, что с ростом т-ры перенапряжение р-ции ионизации O_2 уменьшается в среднем на 2,8 *мв* на 1 °. Поэтому непрерывный рост СК Ni в нейтр. среде, где контролирующим фактором является скорость р-ции ионизации O_2, обусловливается увеличением скорости ионизации O_2 с ростом т-ры. Показано, что в щел. р-рах коррозия Cu и Fe протекает со смешанным контролем, причем с ростом т-ры скорость катодного и анодного процессов увеличивается. Лимитирующим фактором здесь является скорость ионизации O_2. В случае кислой среды коррозия всех указанных металлов идет как с кислородной, так и с водородной деполяризацией, причем для Fe, Cu, Ni и Zn имеет место зависимость: $\lg i_c = A - B/T$, т. е. логарифм СК является линейной функцией от $1/T$ (A и B — постоянные). Коррозия Mg во всех средах протекает с выделением H_2. СК Mg увеличивается с ростом т-ры, так как за счет уменьшения перенапряжения H_2 увеличивается скорость разряда и диффузии ионов H_2. Процесс идет с диффузионным контролем. Коррозия Fe, Ni, Pb и Zn в нейтр. окислительной среде протекает с катодным контролем, причем СК с ростом т-ры непрерывно увеличивается. Для Cu в этой среде кривая СК — т-ра проходит через максимум. В нейтр. окислительной среде наблюдается с увеличением т-ры наибольший рост СК для всех перечисленных металлов. СК с изменением т-ры меняется в первую очередь вследствие изменения фактора, контролирующего данный коррозионный процесс. А. Тумовский

57785. Влияние облучения на некоторые коррозионностойкие сплавы, служащие ядерным горючим. Киттел, Гринберг, Пейн, Дрейли (Effects of irradiation on some corrosion-resistant fuel alloys. Kittel J. H., Greenberg S., Paine S. H., Draley J. E.), Nucl. Sci. and Engng, 1957, 2, № 64, 431—449 (англ.)

Изучалось влияние облучения на коррозионную стойкость (КС) сплавов на основе урана (Zr 5% и Nb 1,5%; Nb 3%; Si 3,8%). Сплавы подвергались облучению, причем кол-во атомов, претерпевших распад, не превышало 0,1 ат.%. Параллельно изучалось влияние облучения на КС U. На стойкость U оно влияет незначительно. В закаленном сплаве U с 3% Nb, структура которого представляет метастабильный γ-р-р, наблюдалось значительное изменение длины и образование неровностей на поверхности. Его КС в результате облучения резко упала. Тройной сплав с Zr 5% и Nb 1,5%, будучи подвергнут некоторым режимам термич. обработки, может обладать достаточной сопротивляемостью против изменения размеров под влиянием облучения, но при этих режимах термич. обработки его КС при облучении низкая. КС теряется в условиях, когда 0,046—0,074% атомов претерпели распад. Обертка этого сплава сплавом циркалой-2 снижает скорость его роста, но в случае повреждений в оболочке урановый сплав остается практически не защищенным от коррозии. Из исследованных сплавов наименьшее влияние облучение оказывало на литой сплав с 3,8% Si (U_3Si); под влиянием облучения он практически не менял ни размеров, ни своей КС. Этот сплав склонен к растрескиванию как при облучении, так и без него. И. Левин

57786. Связь между структурой магниевого сплава и его склонностью к коррозии под напряжением. Тимонова М. А., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 848—851

Исходя из представления о том, что Mg-Al-Zn-Mn-сплав не должен подвергаться коррозионному растрескиванию (КР) только в том случае, когда в сплаве отсутствуют сплошные цепочки выделений интерметаллич. соединения Mg_4Al_3 или пересыщенного твердого р-ра, была сделана попытка подбора метода термич. обработки (ТО), приводящей к полному распаду внутри зерна. Установлено, что достаточно полный распад пересыщенного твердого р-ра наблюдается при длительной обработке при 185°. Дополнительная ТО при 60—100° в течение 15—30 суток, проводившаяся для еще большего обеднения алюминием твердого р-ра, не вызывала видимого изменения микроструктуры. После длительной ТО при 185° (5 суток) КР образцов не наблюдалось в течение 360 суток испытаний, в то время как сплав в горячепрессованном, закален-

вом, состаренном (неполный распад) состояниях подвергался КР за срок < 18 суток. М. Кристаль

57787. **Исследование причин точечной коррозии алюминия в водопроводной воде. Павлов С. Е., Соболева В. А.** В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 236—259

Исследование причин точечной коррозии (ТК) Al-посуды, вызываемой куйбышевской питьевой водопроводной водой (ВВ), показало, что возникновение ТК Al-сплавов не связано с технологией произ-ва посуды. Исследованием ряда сплавов типа АД, АОО и АООО в куйбышевской и московской ВВ, а также в синтетич. водах, содержащих различное кол-во NaCl, установлено. 1. Чем выше чистота Al, тем меньше склонность его к ТК. Однако даже Al высшей чистоты (АООО) несколько склонен к ТК. При непрерывном действии ВВ скорость ТК значительно больше, чем при переменном действии ВВ. 2. Возможность возникновения ТК зависит от pH ВВ. В кислых и щел. ВВ ТК не отмечено. 3. Очагами ТК Al являются нарушения защитной пленки на его поверхности в местах включений нерастворимых интерметаллич. соединений. Наиболее опасными являются катодные включения $FeAl_3$. Приводятся данные о причинах, обусловливающих ускорение развития ТК. Указывается на возможность уменьшения склонности Al к ТК легированием его 0,5% Mg, 0,2% Ti. Лучшие результаты достигаются при введении в Al по 0,5% Mg и Mn. Склонность Al к ТК может быть устранена 30-минутным кипячением в водопроводной или дистил. воде. Ф. Слюмянская

57788. **Состояние поверхности металлических материалов и ее влияние на поведение конструкционных деталей при эксплуатации. I. Виганд** (Die Oberfläche von metallischen Werkstoffen in ihrem Einfluß auf das Betriebsverhalten der Konstruktionsteile. (I). Wiegand H.), Metalloberfläche, 1958, **12**, № 2, 33—37 (нем.)

Рассматривается влияние ряда механич. факторов на скорость коррозии (К) металлич. поверхности (МП) и в особенности отмечается влияние конц-ии напряжений на процессы разрушения деталей в эксплуатационных условиях. Процесс разрушения гетерог. МП трактуется с точки зрения свободной энергии системы. Гетерогенность МП может быть обусловлена ее хим. или структурной неоднородностью, разницей в состоянии металла по границам и в теле зерна, наличием растягивающих напряжений, возникающих при термич. обработке или при холодной деформации металла и т. п. Приводятся основные положения причин, обусловливающих К под напряжением, точечную, перфорирующую, меж- и транскристаллитную К. Отмечается, что процессы окисления, напр. при образовании слоя окалины при нагреве металла и пленок при трении, также следует рассматривать как процесс К. Указывается, что одновременное протекание меж- и транскристаллитной К или межкристаллитной К и К под напряжением приводит к быстрому разрушению металла. Также сильно влияют остаточное напряжение и знакопеременные нагрузки. В случае работы сильно нагруженных деталей при высокой т-ре в средах, содержащих пятиокись ванадия, трехокиси Mo и т. п., т. е. при образовании на МП легкоплавких эвтектик, детали быстро разрушаются. Пришлифовка и приработка МП проводится при сильном трении, вследствии чего поверхности сильно окисляются, что может привести к усталостному излому металла. Указывается, что, если приработка подшипников скольжения проводится при значительном давлении, на отдельных участках МП происходит удаление окисной пленки и спекание этих мест подшипника и цапфы. При дальнейшей работе вновь образуются пленки. Установлено, что стойкими являются только металлич. поверхности, покрытые тонкими ($\sim$15—100 атомных слоев) пленками. Ф. Слюмянская

57789. **Кавитационная эрозия. Сакаэ,** Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, **6**, № 1, 1—14 (японск.)

Рассматривается механизм и методы испытания кавитационной эрозии (КЭ). Описан прибор для испытания на КЭ струей воды литых изделий из Cu-сплавов и материалов, применяемых для произ-ва труб. Описаны оборудование и результаты испытания на КЭ металлов с помощью магнитного вибратора, испытание материалов в различных агрессивных средах, влияние аэрирования на КЭ. Библ. 37 назв.

З. Завьялов

57790. **Растворение металлов в кислоте, в частности железа и малоуглеродистой стали. Хурлен** (Oppløsning av metaller — spesielt jern og bløtt stål — i syre. Hurlen Tor), Tekn. ukebl., 1958, **105**, № 5, 95—101; № 6, 119—122 (норв.)

Обзор. Библ. 28 назв. К. Герцфельд

57791. **Растворение металлов в кислотах. Красовицкая Т. И.,** Сб. работ. Моск. лесотехн. ин-т, 1957, вып. 5, 38—51

Обзор существующих положений о механизме торможения коррозии металлов в к-тах. А. Шрейдер

57792. **Исследование коррозионной стойкости материалов, применяемых для постройки резервуаров для концентрированной серной кислоты—,** Хуасюэ гун-е, 1958, № 1, 34—41 (кит.)

57793. **Коррозия алюминия в некоторых щелочных растворах. Мак-Кьюн** (Corrosion of aluminum by alkaline sequestering solutions. McCune H. W.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 1, 67—70 (англ.)

В щел. р-рах этилендинитрилтетраацетата натрия (I) $Na_4P_2O_7$ и $Na_5P_3O_{10}$ (II) при 60° и pH до 10,5 коррозия (К) Al происходит быстрее, чем в р-рах $Na_3P_3O_9$, Na_2SO_4 и $[(CH_3)_4N]_2SO_4$. При более высоком pH эти р-ры вызывают значительно более сильную К. О склонности к К можно судить по величине потенциалов (П) в элементе, состоящем из Al и н. к. э., погруженных в исследуемый р-р. Измерение такого П в р-рах при 30° и постоянном pH показало, что в р-ре II П резко падает при pH 8—8,5. В р-ре Na_2SO_4 П более положителен, чем в других р-рах при pH до 10,5. При pH 10,5 П в этом р-ре становится примерно таким, как в р-рах I и II. Что касается р-ра I, то изменение pH от 7 до 10,5 почти не влияет на величину П. При изучении К Al в р-ре II установлены следующие зависимости. С увеличением объема р-ра, а также его т-ры К увеличивается. Усиление К наблюдается также при перемешивании р-ра. Величина К почти пропорциональна конц-ии II при значениях последней до 0,3%. Присутствие в р-ре детергента, напр. алкилбензолсульфоната, на К почти не влияет. Если pH исходного р-ра составлял 9,95, то под влиянием продуктов К он быстро падает до 9,7 и остается на этом уровне. При значении pH исходного р-ра 8, он быстро растет до 9,3, после чего почти не изменяется, несмотря на протекание процесса К. Предлагаются ур-ния р-ций, происходящих в р-рах I и II при погружении в них Al при разных значениях pH. К снижается также при добавлении в р-р буферов и катионов, образующих с II комплексные ионы. В. Левинсон

57794. **Коррозионная стойкость бытовой посуды из алюминия и его вторичных сплавов при комнатной температуре. Курнаков Н. Н., Зайцев В. Г.,** Сб. научн. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, 1957, вып. 10, 221—230

Определение коррозионной стойкости (КС) бытовой посуды из вторичных сплавов Al (I) производилось в сравнении с КС посуды из Al марки А-1 (II) при

комнатной т-ре. В качестве коррозионных сред были взяты вода из водопровода г. Москвы, р-ры солей, органич. к-т и пищевые продукты (квашеная капуста, молоко, простокваша). Испытания показали, что КС посуды из I ниже КС посуды из II в 2—43 раза в зависимости от среды. Установлена относительно высокая КС вторичного дюралюминия в молоке и рекомендуется применение неплакированного сплава марки АВД-1-1 для изготовления молочной посуды. Рассмотрено влияние полировки внутренней поверхности посуды из вторичных литейных сплавов на КС.

Т. Фадеева

57795. Коррозия Ti в дымящей HNO_3 и ее торможение. Бомбергер (Titanium corrosion and inhibition in fuming nitric acid. Bomberger H. B.), Corrosion, 1957, 13, № 5, 17—21 (англ.)

Дымящая красная HNO_3 применяется в качестве окислителя для ракетных двигателей. Применение Ti в качестве конструкционного материала в условиях воздействия этой среды лимитируется образованием взрывчатых продуктов коррозии, имеющих пирофорный характер и глубиной разъедания порядка 0,25—2,5 *мм/год.* Причиной взрывов является образование мелкодисперсных частиц Ti в связи с интенсивной межкристаллитной коррозией. Эффекты межкристаллитного разъедания и взрывов наблюдаются при воздействии на Ti HNO_3 в герметизированных условиях. В открытых сосудах эти явления не наблюдаются и коррозия Ti характеризуется ничтожным глубинным показателем ~ 0,0025 *мм/год,* (исследовались образцы из технич. Ti и сплава Ti с 7% Mn). Испытания производились в двух сортах к-ты: 1) красной дымящей (уд. в. 1,6) с содержанием (в %): HNO_3 78 NO_2 20 и H_2O 2; 2) 90% к-те (10% H_2O) с уд. в. 1,5. В коррозионные среды вводились добавки $CuSO_4$, CuCl, CrO_3, MnO_2, $FeCl_3$. В открытых сосудах происходило поглощение H_2O и O_2 из окружающего воздуха. Результаты экспозиции оценивались по глубинному показателю и путем металлографич. исследования. Установлено тормозящее действие примесей влаги и O_2 в дымящей HNO_3: в их присутствии коррозия почти совершенно прекращалась. Введение безводн. $CuSO_4$ также серьезно замедляло коррозионный процесс. В неаэрируемых сосудах наблюдается межкристаллитная коррозия Ti, а для двухфазного сплава имеет место избирательное растворение β-фаза, причем остающиеся частицы α-фазы представляют собой пирофорный взрывчатый порошок.

А. Шрейдер

57796. Расширение области применения титана в химической промышленности. Берфорд, Уикс, Кейтерсон (Titanium moves into process equipment. Bedford G. T., Weeks W. J., Caterson A. G.), Chem. Engng, 1956, 63, № 12, 238, 240, 242, 244, 246, 248 (англ.)

Рассматривается область применения, сравнительная стоимость, физ.-хим. и технологич. характеристики Ti. Высокопрочный сплав C130AM, выпускаемый в виде прутков, заготовок, проволоки и поковок, содержащий 4% Mn и 4% Al, имеет предел прочности, равный 98 *кг/мм²* при удлинении 10%. Горячую штамповку Ti рационально осуществлять при 150—427°. Удаление окалины с поверхности Ti производится в расплаве окислительных солей с последующим травлением в смеси 20—30%-ной HNO_3 и 2% HF при т-ре 54°. Ti коррозионностоек в 1%-ном р-ре HCl (к-та) при 70°, но разрушается в кипящем 3,5%-ном р-ре HCl. При анодной поляризации Ti устойчив в 50%-ной H_2SO_4, что позволяет его использовать для изготовления подвесок для анодирования, гальванич. процессов и электролитич. полирования. Следы Cu^{2+}-ионов и хромовой к-ты действуют как замедлители коррозии. Такое же действие оказывает HNO_3 как при добавлении к H_2SO_4, так и HCl (к-та). Это обстоятельство обусловливает высокую коррозионную стойкость Ti в царской водке.

Е. Зарецкий

57797. О стойкости титановых сплавов к коррозии. Сообщение I. Нисимура, Хирамацу (Nishimura Hideo, Hiramatsu Tsuyoshi), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 7, 465—469 (японск.; рез. англ.)

Изучена хим. стойкость α- или β-твердых бинарных титановых сплавов и связи ее со значением электродных потенциалов. Измерение производилось в 20%-ном р-ре HCl. Изучалось также влияние добавок некоторых элементов в эти сплавы на стойкость их в р-рах HCl, H_2SO_4 и $H_2C_2O_4$ различной конц-ии и при различных т-рах. Сделаны следующие выводы: добавка элементов 1-й и 2-й групп периодич. системы мало влияют на стойкость сплавов; добавка таких элементов, как Pt, Pd, Zr и Mo, повышает коррозионную стойкость титановых сплавов; электродные потенциалы сплавов, у которых коррозионная стойкость невысока, через некоторое время быстро снижаются; добавка Cr увеличивает коррозионную стойкость сплава в р-ре H_2SO_4.

Р. Новаковская

57798. Никелемолибденовые сплавы в американской химической промышленности. Барров (Nickel-Molybdän-Legierungen in der amerikanischen chemischen Industrie. Barrow G. R.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 24, 561—564 (нем.)

Приведены хим. составы и механич. свойства сплавов Ni-Mo (I), Ni-Cr-Mo (II), Ni-Cr-Fe-Mo (III), Ni-Si-Cu (IV), Co-Cr-W-Ni (V), применяемых в хим. машиностроении в американской пром-сти. Указывается, что сплав I, содержащий 28% Mo, применяется для изготовления многих аппаратов, работающих в условиях воздействия HCl (к-та), в частности при получении HCl (к-та) из H_2 и Cl_2. Из сплава I изготовляются детали, работающие при 700°. Особенно ценен сплав I, обладающий очень высокой стойкостью по отношению к катализаторам типа $AlCl_3$, при алкилировании бензола до этиленбензола, а также при изомеризации таких насыщ. углеводородов, как бутан, в присутствии катализатора, содержащего комплексы $AlCl_3$-HCl-углеводород или смеси $AlCl_3$, и расплавленной Sb. Отмечается, что I не склонен к коррозионному растрескиванию в кипящем 42%-ном $MgCl_2$. Сплав II обладает очень высокой стойкостью во влажном хлоре и гипохлорите, KCl, к-тах HF, HCl и HNO_3. Из II изготовлен аппарат для инверсии декстрозы, работающий в среде, содержащей декстрозу и HCl (к-та), при 150—190°. II обладает помимо высокой коррозионной стойкости высокой износостойкостью. Это позволило с успехом применить его для изготовления насоса, перекачивающего шлам, содержащий горячую фосфорную к-ту и гипс. II применен также для обкладки реторты, в которой находится горячая HF. Скорость коррозии II при 540° в этих условиях составляет 0,5 *мм* в год. Реторта служит 3 года. Сплав III стоек как в сильно окислительных, так и в неокислительных средах. Он успешно применяется для обкладки варочных котлов в целлюлозном произ-ве. Этот сплав не склонен к коррозионному растрескиванию в кипящем 42%-ном $MgCl_2$. III обладает также высокой стойкостью в перегретой воде при т-рах до 730° и давл. 450 *кг/мм²*. Сплав IV обладает такой же коррозионной стойкостью, как и Fe-Si-сплав, но имеет значительно лучшие механич. свойства и более стоек к механич. и термич. ударам. Этот сплав обладает высокой износостойкостью. Очень высокой стойкостью в дымящей HNO_3 при одновременном коррозионно-эрозионном воздействии обладает сплав V, который стоек также во влажном хлоре.

М. Кристаль

57799. Коррозия сталей соляной кислотой в сфероидальном состоянии. Цейтлин Х. Л., Бабицкая С. М., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 84—89

Известно, что при т-ре, превышающей точку росы, HCl (к-та) превращается в паро-газовую смесь HCl — H_2O (I), действующую на металлы иначе, чем исходная к-та. Задачей исследования являлось установить стойкость некоторых металлов к HCl (к-та), находящейся в сфероидальном состоянии (СС), т. е. тогда, когда капли к-ты отделены от накаленной поверхности теплоизолирующим слоем I. Результаты опытов показали, что при 200° СС к-ты часто нарушается и HCl вызывает сильную местную коррозию (К), достигающую 900 *мм* в год как для углеродистой, так и для сталей типа 1Х18Н9Т. При 300—400° углеродистые стали удовлетворительно устойчивы к 20%-ной HCl в СС. При 500° для сталей 1Х18Н9Т и ЭИ-496 К равномерна и незначительна. Показано, что 20%-ной HCl (к-та) при 100° корродирует со сталью 1Х18Н9 в 2000 раз сильнее, чем в той же к-те в СС при 500°; характер подготовки поверхности не оказывает заметного влияния на К нержавеющей стали в HCl (к-та) в СС. Присадки к HCl (к-та) фенола, хлорбензола также не оказывают существенного влияния на К сталей в 20%-ной HCl (к-та) в СС. Р. Салем

57800. Применение нержавеющей стали для изготовления хранилищ и цистерн для транспортировки молока. Уэнтуэрт-Пинг (Stainless steel in the service of milk. Wentworth-Ping W. H.), Milk Ind., 1958, 42, № 2, 75, 77 (англ.)

Отмечается, что нержавеющая сталь типа 18/8 нашла широкое применение в молочной пром-сти Англии, преимущественно для изготовления ж.-д. цистерн и автоцистерн для перевозки и хранения молока, для изготовления насосов, вентилей и др. Применяемая аргонно-дуговая сварка позволяет отполировать металл так, что место сварки по виду не отличается от остальной поверхности. Это имеет особое значение, так как дает возможность устранить в конструкциях щели и углубления, что обеспечивает надежную отмывку. Последняя производится детергентами и паром под давлением. Применяются слабощел. детергенты, содержащие тринатрий или гексаметафосфат натрия. Цистерны, пущенные в эксплуатацию в 1920 г., работают до сих пор и находятся в удовлетворительном состоянии. Ю. Аронсон

57801. Коррозия установок для химической чистки одежды. Цилль (Korrosionserscheinungen an Reinigungsanlagen der chem. Reinigung. Zill Hermann), Chemischreiniger und Färber, 1957, 10, № 21, 373, 374, 376 (нем.)

Изучение причин коррозии (К) показало, что К вызывается явлениями гидролиза и окисления, ведущими к образованию к-т и дихлорацетилхлорида. Указаны методы предотвращения. Ю. Аронсон

57802. О нанесении покрытий на поверхность металлов. Иноуэ, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 1, 30—33 (японск.)

Обзор. Библ. 8 назв. З. Завьялов

57803. Опыты по ускоренной коррозии цинковых электролитических покрытий на стали, пассивированных химическим способом. Бестек (Essais de corrosion accélérés de revetements électrolytiques de zinc sur acier, passivés par la méthode chimique. Biestek Tadeusz), Corros. et anticorros., 1958, 6, № 2, 59—65 (франц.)

Описаны условия: получения электролитич., блестящих и матовых Zn-покрытий, толщиной в 7 μ, на малоуглеродистой стали; пассивации этих покрытий в одном из 15 р-ров, рецептура которых приведена; испытаний на коррозию (обычных и ускоренных) в атмосфере искусств. промышленного воздуха, в горячей дистил. воде, в солевом тумане, во влажной камере и в четырех типичных атмосферах (города, улицы, промышленного центра и приморского района). Оценка результатов этих испытаний проводилась по длительности периода до появления первых следов коррозии Zn и по длительности периода до появления первых следов коррозии стали. Установлена повышенная коррозионная стойкость блестящих Zn-покрытий по сравнению с матовыми. Приведены оптимальные составы пассивирующих р-ров и область их применения. И. Шварц

57804. Защита от коррозии деталей шасси самолетов. Эйвс (How corrosion is reduced on landing gear pistons. Aves William L., Jr), Plating, 1957, 44, № 11, 1175—1179 (англ.)

Отмечается эффективность Ni-подслоя с целью защиты от коррозии хромированных Al-сплавов. Так, при испытании в солевой камере сплавов с покрытием Cu 25 μ + Cr 50 μ очаги коррозии появляются через 144—192 часа в зависимости от состава сплава, в то время как для покрытия Cu 5 μ + 25 μ Ni + 50 μ Cr не обнаруживается следов коррозии после 240 час. и испытаний. Описан технологич. процесс нанесения таких покрытий на Al-детали шасси самолетов. Н. Смагунова

57805. Металлизация как способ защиты от коррозии. Гофман (Flammengespritzte Überzüge aus Metall als Korrosionsschutz. Hoffmann Th.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7—8, 278—280 (нем.)

Описывается способ защиты металлич. конструкций от коррозии методом металлизации (М). Указывается, что при М получается пористое покрытие (П), отличающееся по своему уд. весу от веса первоначального металла ~ на 10%. Прочность сцепления П достаточно велика, однако вследствие пористости П возникает электрохим. коррозия, в результате которой корродирует менее благородный металл. М обычно осуществляется с применением проволоки и только при покрытии тугоплавкими металлами из порошкообразных в-в. Zn-П обычно применяются чаще всего. Отмечается, что для надежной защиты П окрашивают с целью устранения пористости, в противном случае следует брать большую толщину П. Наименьшая толщина для ликвидации пор должна составлять 65 μ. В практике наименьшая толщина Zn-П составляет 0,1—0,15 *мм* под окраску и 0,3—0,4 *мм* без окраски. Р. Салем

57806. Применение металлизации на ремонтной судоверфи в Гдыне. Вуйцик (Metallizacja natryskowa w Gdyńskiej Stoczni Remontowej. Wojcik Wacław), Budown. okręt., 1958, 3, № 2, 32 (польск.)

57807. Микротвердость и износостойкость диффузионных хромовых покрытий. Горбунов Н. С. В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 108—116

Исследовались образцы из железа, стали, чугуна с разным содержанием C, которые подвергались термодиффузионному хромированию из порошковых материалов. Показано, что с повышением содержания C в покрываемом металле увеличивается микротвердость диффузионного слоя. Наиболее высокая твердость достигнута на чугуне. При испытании наблюдалось увеличение износостойкости хромированных образцов по сравнению с незащищенными. Образование устойчивых диффузионных слоев без нарушения сплошности твердого тела возможно лишь при тех условиях, когда атомный диаметр покрывающего металла отличается от атомного диаметра железа $\leqslant$ 15—16%. Кроме соотношений в размерах атомных диаметров железа и наносимого в-ва, важным фактором является растворимость этого в-ва при комнатной т-ре и обнаженный контакт между поверхностями покрываемого металла и наносимого в-ва. Р. Салем

57808. К вопросу о защитных покрытиях для насосных штанг. Фаерман И. Л., Чернышева Е. В., Наджафов А. А., Саркисов А. М., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1957, вып. 6, 200—210

Результаты исследования насосных штанг, покрытых Zn с целью защиты их от коррозионно-усталостных разрушений, показали повышение предела усталости штанговых сталей при оцинковании их термодиффузионным способом (ТС). Для покрытий применялся Zn-порошок, толщина слоя Zn $\sim$ 20 μ. В качестве коррозионной среды была взята вода из скважины. Испытывались следующие марки стали: 40У, 20ХН, 15НМ и марганцовистая типа 1335. Было проведено также исследование резьбовых соединений, оцинкованных ТС при 3 режимах: нагреве в печи с порошком Zn до 380, 420 и 500°. При нагреве до 380° толщина покрытия составляет 4—5 μ; при свинчивании и развинчивании слой Zn стирается. При режиме до 420 и 500° наблюдалась неравномерная толщина слоя покрытия по профилю витка резьбы и выкрашивание Zn-покрытия. Р. Салем

57809. Исследование прочности и коррозионной стойкости плакированной с одной стороны листовой стали различными металлами в зависимости от степени деформации и термической обработки. Шмидтман (Festigkeits- und Korrosionsuntersuchungen an einseitig verschieden plattierten Blechen in Abhängigkeit von Verformungsgrad und Wärmebehandlung. Schmidtmann Eugen), **Klepzig Fachber., 1957, 65, № 10,** 375—378 (нем.)

Исследование прочности, структуры, коррозионной стойкости и обрабатываемости давлением листовой мартеновской нелегированной стали, содержащей 0,09% C, плакированной с одной стороны Cu, латунью, Ni, в зависимости от степени холодной деформации и последующей термич. обработки. Показано, что прочностные характеристики (ПХ) плакированной листовой стали (ПЛС) определяются в основном свойствами стали после холодной деформации и термообработки. Обрабатываемость давлением ПЛС определяется в основном деформируемостью стали. Установлено также, что для обеспечения необходимых ПХ и коррозионной стойкости холоднодеформированные ПЛС должны подвергаться термообработке, причем наиболее благоприятной является нормализация при 930°. После термообработки при 930° при степенях деформации от 5 до 75% прочность на разрыв ПЛС равна 36—37 *кг/мм²*, а удлинение 32—35%. При исследовании твердости ПЛС установлено, что при холодной деформации до 75% твердость неплакированной стали и ПЛС увеличивается с 96—97 до 224—232 ед. по Виккерсу. У Cu твердость изменяется с 63 до 113,5, у латуни с 87,1 до 185,0, у Ni с 110,0 до 201 ед. по Виккерсу. Установлено также, что плакирующий слой плотно соединен со сталью и что разрыв обеих слоев происходит одновременно. Скорость коррозии ПЛС при испытании в HCl (к-та) и H_2SO_4 увеличивается с повышением степени деформации. Для обеспечения достаточной коррозионной стойкости толщина плакирующего слоя должна быть $\geqslant$0,15—0,20 *мм*, а степень холодной деформации не должна превышать 40—50%. М. Кристаль

57810. Плакирование Mg с целью улучшения сцепления наносимого слоя путем обработки поверхности металла горячим раствором хроматов щелочных металлов. Хантер (Adhesive bonding of magnesium — incorporating a corrosion resistant hot alkaline chromate treatment as the surface preparation. Hunter R. J. E.), Canad. Aeronaut. J., 1957, **3,** № 5, 161—165 (англ.)

При плакировании необработанной поверхности Mg другими металлами и сплавами имеет место плохая адгезия плакированного слоя. Описан способ обработки Mg горячим р-ром хроматов щел. металлов, который наряду с хорошей адгезией обеспечивает коррозионную стойкость металла. Процесс предварительной обработки Mg включает: обезжиривание парами трихлорэтилена; обработку 2—3%-ным р-ром NaOH в водопроводной воде в течение 10 мин. при т-ре кипения; погружение в р-р 15—20%-ной хромовой к-ты и 2,5—3,5% $NaNO_3$ в дистил. воде при 20—30° на 3—5 мин. и различной продолжительности обработку в кипящем р-ре хроматов. Состав хроматной ванны (в вес.%): $(NH_4)_2SO_4$ 3,0; $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 1,5; $Na_2Cr_2O_7$ или $K_2Cr_2O_7$ 1,5 и аммоний (880 s. g) 0,27 по объему. Описаны режимы плакирования под разряжением и методы контроля качества покрытия. В. Лукинская

57811. Нанесение покрытий на металлы химическим путем. Асо, Гидзюцу, 1957, № 11, 664—667 (японск.)

Описаны принципы нанесения покрытий хим. путем и преимущества этого метода перед гальванич. методом. З. Завьялов

57812. Новое в области химической защиты поверхности. Поллак (Neuerungen im chemischen Oberflächenschutz. Pollack A.), Industriekurier. Wochenausg. Techn. und Forsch., 1957, **10,** № 8, 106—107 (нем.)

Обзор. Рассматриваются последние достижения в области фосфатирования, воронения Fe и Al, хроматирования, обезжиривания и хим. никелирования. Даются краткие описания и фотоаппаратуры для обезжиривания в паровой фазе, пароструйной очистки, травления, пассивации и др. По каждому разделу указана литература. Я. Лапин

57813. Изменение плотности и защитные свойства фосфатных покрытий в зависимости от продолжительности фосфатирования. Химено, Аревало (Variations de la densité des couches phosphatiques sur le fer et de leur valeur protectrice suivant le temps employé à les produiro. Jimeno Emilio, Arévalo Autonio), Corros. et anticorros., 1958, **6,** № 2, 51—58 (франц.)

Приведены данные зависимости сопротивления коррозии в морской воде трифосфатцинковых неокрашенных и непромасленных покрытий на железе от длительности фосфатирования (Ф). Ф было проведено при 95°. В р-ры для хим. Ф были введены добавки $NaNO_3$ в качестве ускорителя. Полученные результаты представлены в виде кривых. Предложена гипотеза, согласно которой при Ф сначала протекает р-ция $Fe + 2H_3PO_4 = Fe(H_2PO_4)_2 + H_2$, причем конц-ия ортофосфорной к-ты (I) в р-ре уменьшается, что обусловливает смещение равновесия $3Zn(H_2PO_4)_2 \rightleftarrows Zn_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4$ слева направо. Число кристаллич. центров возрастает, пористость покрытия уменьшается, а плотность его сначала возрастает, затем уменьшается из-за воздействия I на трифосфат Zn, вследствие чего снова происходит р-ция между Fe и фосфорной к-той. Установлена протекающая при Ф перестройка фосфатных кристаллов, прилегающих к поверхности образцов. С увеличением продолжительности Ф форма кристаллов становится более размытой, по-видимому, из-за растворения их фосфорной к-той. Перестройка кристаллов более отчетлива при электролитич. Ф. Высказано предположение о том, что плотность фосфатных покрытий не является линейной функцией от продолжительности Ф; кристаллич. покрытие при Ф частично растворяется, затем снова восстанавливается и это сопровождается изменением величины кристаллич. сростков и их ориентации; изменение плотности определяет антикоррозионные свойства фосфатного покрытия. Чем больше плотность покрытия, тем выше эти свойства. И. Шварц

57814. Газовое цианирование на ХТЗ. Орлозорова Ю. Л., Севрук Б. А. В сб.: Новые технол. процессы. Харьков, Облиздат, 1957, 47—57

Приведен опыт использования на ХТЗ газового цианирования (ГЦ) деталей топливной аппаратуры взамен жидкой цементации их в ванне. ГЦ осуществлялось в шахтной печи типа Ц-20 с непосредственной подачей керосина и аммиака в печь. Приводится схема и описание установки, а также рассматриваются приемы и приспособления, применяемые при ГЦ деталей. Режим ГЦ: т-ра 850°, расход керосина 60—70 капель в мин., расход NH_3 0,5—1,0 *л/мин*, т. е. NH_3 составлял 25—30% общего объема газа в печи. Указанный режим ГЦ обеспечивал получение переходной зоны, гарантирующей прочную связь цианированного слоя с сердцевиной детали. Продолжительность процесса составляла 1,5—3,5 час. в зависимости от веса, поверхности деталей и глубины цианированного слоя. Закалка производилась непосредственно из печи и обеспечивала получение закаленного нитроцементированного слоя и закаленной сердцевины. Подробно рассматриваются свойства нитроцементированного слоя, а также варианты термич. обработки различных деталей из различных сталей и получающиеся при этом структуры. В качестве основных преимуществ ГЦ по сравнению с жидкой цементацией в ванне указывается следующее: 1) лучшее качество обрабатываемых деталей за счет большей износостойкости цианированного слоя, предотвращения роста зерна стали и ее коробления при закалке; 2) лучшие экономич. показатели; 3) бо́льшая в 2—3 раза производительность шахтной печи ГЦ по сравнению с ванной жидкой цементацией; 4) простота обслуживания и лучшие условия труда.

А. Тумовский

57815. Новое в защите сплавов на основе магния. Хиггинс (Quelques idées nouvelles sur la protection des alliages à base de magnésium. Higgins W.-F.), Corros. et anticorros., 1958, 6, № 2, 40—43 (франц.)

При анодной обработке в 10%-ном кислом р-ре NH_4F на холоду при напряжении 110—120 *в* поверхность Mg-сплава очищается от различных загрязнений и покрывается тонкой пленкой MgF_2, имеющей хорошее сцепление с металлом. Высушенный при 200° анодированный сплав при 60° покрывается смолой Araldite 985 E с последующим удалением р-рителя при 200°. Толщина тройного слоя смолы ~0,03 *мм*; увеличение веса 50 *г/м²*. Обработанный сплав обычно окрашивают хроматом Zn. В ряде случаев, напр. в авиационной пром-сти Англии, анодирование Mg-сплава производится перед хим. травлением. Т. Шалаева

57816. Магнитная обработка жидкостей — средство борьбы с коррозией и образованием накипи. Вермейрен (Le traitement magnétique des liquides contre la corrosion et l'incrustation. Vermeiren Théo), Rev. Soc. roy. belge ingrs et industriels, 1957, № 12, 464—477 (франц.)

Описан способ борьбы с коррозией и накипеобразованием путем магнитной обработки циркулирующей жидкости между двумя мощными электромагнитами. При расходе жидкости ⩽ 50 *л* в мин. агрегаты состоят из мощного постоянного магнита и корпуса, проницаемого по отношению к магнитному полю. Жидкость проходит через кольцевые зазоры между магнитом и корпусом. При расходе жидкости > 50 *л* в мин. агрегаты состоят из двух или большего кол-ва магнитов и корпуса, который, в соответствии с родом жидкости, изготавливается из обычной или нержавеющей стали. Магнитное поле изменяет pH некоторых р-ров, способствует превращению водн. окислов Fe в закись — окись и т. п. Мощность агрегатов для очистки жидкостей в магнитном поле достигает по общей индукции 40 млн. *мкс*. Конструкцией предусмотрены меры для получения максим. индукции при миним. гидравлич. сопротивлении. Приведены примеры влияния магнитной обработки жидкости на кристаллизацию сульфата алюминия, бората натрия и углекислого кальция. Описаны общие и конкретные мероприятия по устранению помех, имеющих место при работе этих агрегатов. Рассмотрено влияние магнитной обработки на жесткость воды, величину pH различных жидкостей и на микроорганизмы. Высказано мнение о том, что магнитная обработка жидкостей на теплоцентралях может заменить хлорирование. Магнитный метод обработки жидкостей применяется в котельной технике, при дистилляции, конденсации, увлажнении воздуха, охлаждении дизель-моторов, сжатии газов, угледобыче, в пищевой пром-сти, при расфасовке жидкостей в бутыли, обработке морской воды, в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей пром-сти, при получении чистой газообразной CO_2, в бумажно-целлюлозной пром-сти, при сахароварении, винокурении, металлургич. и хим. пром-сти. Преимуществом магнитного метода (не являющегося, однако, универсальным) при правильном его применении является его простота, эффективность, возможность замены им хим. очистки, которая зачастую связана с введением в жидкость нежелательных в-в или необходимостью недопустимого повышения т-ры.

И. Шварц

57817. Исследование в области коррозии арматуры железобетона в морской воде. Жаворонкина В. К., Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР, 1957, **10**, 106—118

Изучались коррозионное поведение арматуры (А) железобетона в морской воде и факторы, влияющие на скорость коррозии (К) А. Для испытаний изготовлялись цилиндрич. образцы с одним прутком А (Ст. 3), находящимся в центре образца. Цементный р-р изготовлялся из портландцемента марки 300, московского речного песка и воды. Эксперименты проводились в полупогруженном состоянии в течение 2 лет в солевом р-ре, близком по составу к черноморской воде. Среда еженедельно обновлялась. Опытами установлено, что наряду с общей равномерной К на поверхности металла имеются сравнительно глубокие коррозионные поражения — язвины. Показано, что К А, не защищенной цементным р-ром, в 5,5 раза больше К А, защищенной цементным р-ром. Объясняется это пассивацией металла А окружающей щел. средой и уменьшением кол-ва диффундирующего к катодным участкам металла кислорода за счет цементного р-ра. Снятием поляризационных кривых установлено, что сталь, защищенная бетоном (Б), имеет большую катодную поляризуемость, чем сталь, не защищенная Б. Начало К А в морской воде зависит в первую очередь от снижения конц-ии гидроокиси кальция в р-ре, окружающем А. Поэтому для определения предельной конц-ии гидроокиси кальция, при которой возникают явления К А, были проведены опыты с р-рами CaO, содержащими 1200—100 *мг* CaO на 1 *л*. Исследованиями установлено, что такой предельной конц-ией обладает р-р, содержащий 700 *мг* на 1 *л*. Дальнейшее уменьшение конц-ии ведет к увеличению К. Для определения скорости К А в зависимости от толщины защитного слоя Б были проведены коррозионные испытания цилиндрич. железобетонных образцов состава 1 : 3 : 5 с одним прутком А (Ст. 3) и толщиной защитного слоя Б 0,5; 2,5; 4,5 *см*. Испытания проводились во влажной камере по 8 час. ежедневно в течение 10 месяцев. Поддерживались т-ра 30°, относительная влажность 80—90%. Опытами было установлено, что чем меньше толщина защитного слоя, тем больше скорость К А. При испытании

железобетонных образцов в жестких условиях не подвергались К только образцы с толщиной защитного слоя 4,5 *см*. Кроме того, проведенными электрохим. исследованиями установлено, что с увеличением толщины защитного слоя увеличивается поляризуемость А.

А. Тумовский

57818. Зоны коррозии арматуры железобетона в морской воде. Жаворонкина В. К., Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР, 1957, **11**, 112—117

Рассматривается влияние механич., хим. и биологич. факторов в условиях воздействия морской воды, атмосферы и климатич. условий на поведение железобетона (ЖБ) в морских гидротехнич. сооружениях. Указывается на существование трех зон в железобетонной конструкции, отличающихся различными условиями возникновения и развития в арматуре (А) коррозионных процессов: 1) зона подводных частей сооружения; 2) зона переменного уровня воды; 3) зона надводной части, подверженная действию брызг морской воды. В подводной зоне вследствие поверхностного, медленно протекающего процесса выщелачивания гидроокиси кальция, а также вследствие неблагоприятных условий для протекания процесса карбонизации щелочность р-ра не понижается и, следовательно, сохраняется способность окружающего А р-ра образовывать защитную пленку. Поэтому А ЖБ в подводной зоне находится в более благоприятных условиях, чем в других зонах. Возникновение и развитие коррозий (К) в этой зоне связано с наличием трещин, каверн и других дефектов, облегчающих процессы разрушения ЖБ. В зоне переменного уровня воды имеют место такие явления, как частное периодич. намокание и высыхание, замораживание и оттаивание, кристаллизация морских солей и т. п. Эти факторы способствуют ослаблению структуры ЖБ и образованию в нем микро- и макротрещин, ведущих к развитию К ЖБ. При значительном повреждении защитного слоя ЖБ создаются условия для развития КА, которая может рассматриваться в данном случае как К стали в нейтр. р-ре. В зоне надводной части, подверженной действию брызг морской воды, ЖБ обладает повышенной газопроницаемостью. Благодаря этому при недостаточной толщине, даже неповержденного защитного слоя, ЖБ может иметь место карбонизация слоев бетона, прилегающих к А, и повышенная скорость диффузии кислорода к ней. Все это ведет к развитию К. Результаты наблюдений за состоянием А ЖБ пристани Новороссийска подтверждают это. Температурный фактор сказывается в данной зоне сильнее, чем в других. Увеличение т-ры вызывает рост скорости электрохим. р-ций.

А. Тумовский

57819. Аралдит и легкие металлы. Данн («Araldite» and the light metals. Dunn P. A.), Light Metals, 1957, 20, № 237, 389—394 (англ.)

Эпоксидная смола аралдит, обладающая после отверждения высокой хим. и термич. стойкостью, может быть получена как в твердом с т. пл. ~ 140°, так и в жидком виде, поэтому она находит многообразное применение. Клей из аралдита служит для соединения отдельных деталей легких металлов в тех случаях, когда нельзя применить сварку. Процесс склеивания можно разделить на ряд простых операций, выполняемых неквалифицированными рабочими, что упрощает и удешевляет его. Эпоксидные клеи обладают хорошими смачивающими свойствами, следовательно, хорошей адгезией и не вызывают коррозии металлов. Аралдит применяется в виде покрытия внутренней поверхности алюминиевых труб. Покрытия обладают твердостью, эластичностью, хим. стойкостью ко многим пищевым и фармацевтич. продуктам. Кроме того, эпоксидные покрытия не имеют вкуса, запаха и не токсичны. Лаками из эпоксидной смолы покрывают изделия из Mg-сплавов, напр., шпули, бобины и др. оборудование текстильной пром-сти. Покрытие наносится в несколько слоев толщиной до 0,025 *мм*. Покрытия, нанесенные на Al-фольгу, запекаются за 20 сек. при 300°, но применяются также и отверждающиеся на холоду покрытия, напр. в авиационной пром-сти. Эпоксидные смолы применяются в виде пасты для заполнения впадин и неровностей на поверхности крыльев самолетов, дефектов в отливках и пр. Аралдит находит также применение и имеет большие преимущества в изготовлении инструмента, пресс-форм, которые можно изготовить из него с большой точностью непосредственно из простых деревянных, металлич. или алебастровых моделей. Пресс-формы из аралдита отличаются прочностью, хорошей стабильностью, небольшим уд. весом и гладкой поверхностью, не требующей дополнительной отделки. Они совершенно устойчивы к обычным атмосферным условиям и к воздейсвию хим. продуктов и р-рителей.

Т. Фабрикант

57820. Борьба с коррозийным действием КМЦ. Копулянский Л. Б., Текстильн. пром-сть, 1958, № 3, 58

Для уменьшения коррозии оборудования под действием карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ), применяемой в текстильной пром-сти, предложено изготовлять отжимные валы из нержавеющей стали 1Х18Н9Т и сушильные барабаны шлихтовальных машин покрывать бакелитовым лаком.

М. Мельникова

57821. Действие свинцовых пигментов и свинцовых мыл на алюминий. Прайор, Хоган, Паттен (The action of lead pigments and lead soaps on aluminum. Pryor M. J., Hogan R. J., Patten F. B.), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 1, 9—17 (англ.)

При изучении влияния Pb-пигментов на Al установлено, что водн. вытяжки из Pb-пыли и Pb-глета вызывают сильную коррозию этого металла. Это вызывается вытеснением металлич. Pb из этих вытяжек алюминием и осаждением Pb на поверхности Al. Вытяжки из Pb_3O_4 и основного карбоната Pb обладают более высокой величиной pH; из них Pb не вытесняется и Al в них корродирует незначительно. Pb находится преимущественно в виде колл. соединений, которые могут быть удалены фильтрованием через плотный фильтр. Pb-мыла (соли линолевой, рицинолевой и лауриловой к-т) являются замедлителями коррозии Al. Измерения потенциала Al во времени, силы тока пары Al — Pb и кривых анодной поляризации Al привели к выводу, что тормозящее действие Pb-мыл объясняется адсорбцией их окисной пленкой Al. В присутствии ионов Cl^- это действие Pb-мыл устраняется, так как ионы Cl^-, адсорбируясь рядом с анионами жирных к-т, способствуют переходу ионов Al^{3+} в р-р. Таким образом применение глета в качестве пигмента при окраске Al недопустимо. Pb_3O_4 и основной карбонат Pb могут применяться в отсутствие ионов Cl^- и SO_4^{2+}.

Ю. Аронсон

57822. Окраска поверхностей, получивших катодную защиту. Мак-Доналд (The painting of cathodically protected surfaces. MacDonald D. M.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 9, 64, 66, 68, 70 (англ.)

Обоснования необходимости щел. стойкости окраски. В результате широких испытаний было установлено преимущество двух систем окраски перед остальными. Одной из этих систем является стандартная система, применяемая морским флотом. Вторая система была на основе виниловых соединений; такая окраска оказывала более длительное противообрастающее действие. Проверено действие различных пигментов главным образом в виниловых красках. Проверялось применение смеси из меди и графита вместо окиси меди. Отмечается, что в Австралии были разработаны

краски с бутилтитанатом. Приводится рецептура улучшенной виниловой краски с добавлением бутилтитаната и янтарной к-ты и методика ее изготовления и применения. В. Притула

57823. **Защита чугуна от коррозии с помощью парообразных замедлителей. Мантовани** (La protezione della ghisa contro la corrosione a mezzo degli inibitori in fase vapore. Mantovani Giorgio. Ann. Univ. Ferrara, 1957, Sez. 5, 1, № 7, p. 69—75, ill.) (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовалось применение ряда замедлителей коррозии (ЗК) в паровой фазе (морфолин, этиламин и др.) для защиты от коррозии поверхности чугуна с содержанием 3,3% C и 0,87% P, подвергавшейся воздействию среды с относительной влажностью 100% при 35°. ЗК вводился либо непосредственно в среду, либо помещался внутрь обертки изделий. Результатами исследований установлено большое влияние упругости пара ЗК на стойкость чугуна против коррозии. В-ва с высокой упругостью паров, как правило, обеспечивают хорошую защиту. Я. Лапин

57824. **Фосфаты в качестве замедлителей коррозии. Инделли** (I fosfati come inibitori. Indelli Antonio), Ann. Univ. Ferrara, 1956, Sez. 5, 1, Suppl., 59—68. Discuss., 69—70 (итал.; рез. франц.)

Приводятся общие характеристики фосфатов (Ф), образующих комплексы колл. и полуколл. типа и обладающих аномальным характером кристаллизации. Отмечены общие особенности тормозящей способности различных солей и различия между ними, рассмотрена роль конц-ии O_2, влияние перемешивания. Высказываются гипотезы, объясняющие известные опытные данные по тормозящему действию Ф. Простым Ф приписывается роль пассиваторов, однако с различным механизмом действия для различных солей; для полифосфатов подтверждена опытным путем задержка в процессе абсорбции O_2, которая имеет место также и в случае простых Ф. Установлено, что все Ф препятствуют р-ции восстановления O_2, вызывающей коррозию. Эта р-ция в нейтр. среде практически не идет, но в присутствии O_2 скорость ее становится заметной. Я. Лапин

57825. **О совместном влиянии сульфида и амина на скорость растворения и электродный потенциал стали в серной кислоте. Филько А. И.,** Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 27—41

Исследовалось влияние добавок 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 и 10,0 *ммоль/л* Na_2S и 20 и 100 *ммоль/л* диэтиланилина и паратолуидина на скорость коррозии (К) стали в 2 н. H_2SO_4. Определялись весовые потери, кривые потенциал — время и строились поляризационные кривые. Установлено, что сами по себе стимулирующие К сульфиды усиливают тормозящее действие аминов. Добавка Na_2S сдвигает потенциал (начальный и стационарный) стали в отрицательную, а диэтиланилин — в положительную сторону. Добавка Na_2S в обработанную диэтиланилином 2н. H_2SO_4 сдвигает потенциал в отрицательную сторону. Na_2S ускоряет, а смесь Na_2S и диэтиланилина тормозит анодный и катодный процессы на стальном электроде в 2 н. H_2SO_4. А. Шрейдер

57826. **Оценка эффективности экранизирующих замедлителей коррозии методом вытеснения ионов меди. Хьюз** (A copper ion displacement test for screening corrosion inhibitors. Hughes William B.), J. Petrol. Technol., 1958, 10, № 1, 54—56 (англ.)

Качественная проба на эффективность защиты осуществляется погружением подготовленных зачисткой и обезжириванием образцов последовательно в коррозионную среду, в масло с примесью исследуемого замедлителя коррозии на 5 мин. и на 30 сек. в 10%-ный р-р $CuSO_4$. Минимально допустимой конц-ией замедлителя коррозии считается такая, при которой на поверхности металла не образуется видимой пленки Cu. А. Шрейдер

57827. **Получение из местного сырья замедлителей коррозии при травлении стальных изделий. Радулова, Брайкова** (Получаване от местни суровини на инхибитори (шпарбайци) за байцване на стоманени изделия. Радулова Цв., Брайкова П.), Лека промишленост, 1957, 6, № 9, 20—24 (болг.)

Исследования защитного действия ряда болгарских и импортных замедлителей коррозии (ЗК) при травлении стальных изделий в 10%-ной H_2SO_4 в течение 1 часа при 50, 65 и 75° показало, что гидролиз желатины в HCl (к-та) не приводит к улучшению ее замедляющих свойств. Напротив, продукты разложения казеина, в особенности гидролиза в HCl (к-та), являются более сильным ЗК, чем желатина. Хорошим ЗК может служить также белок. Особенно эффективна отработанная H_2SO_4, полученная как побочный продукт при переработке веретенного масла. Такая к-та содержит растворенный азот и органич. соединения, придающие продукту свойства ЗК. Эта к-та предотвращает диффузию H_2 в сталь во время травления; скорость травления при этом не уменьшается. Действие отработанной к-ты усиливается добавкой к ней $\sim$0,5% NaCl. В. Левинсон

57828. **Способы борьбы с коррозией оборудования на заводах сухого льда. Муравлянский В.,** Холодильн. техника, 1957, № 4, 17—21

Применение з-дами сухого льда моноэтаноламина в качестве абсорбента для поглощения CO_2 из дымовых газов приводит в некоторых случаях к сильной коррозии (К) технологич. оборудования и, в частности, к К выпарных аппаратов, теплообменников и центробежных насосов. К носит местный характер. Применением индикаторов К было установлено, что в течение 2000 час. эксплуатации оборудования К наиболее уязвимых участков была менее допустимого значения, т. е. <0,15 *мм/год*. Спустя 160 час. после этого, К возросла до аварийного значения. Введение кальцинированной соды в кол-ве 7 *г/л* привело к падению скорости К. На основании опыта использования этого р-ра з-дами сухого льда, а также в результате наблюдений, сделанных на Ленинградском хладокомбинате, намечены следующие способы борьбы с К аппаратуры при применении водн. р-ра моноэтаноламина: 1) оптимальная т-ра десорбции 115—120°; 2) добавка в р-р моноэтаноламина кальцинированной соды; 3) применение более рациональной конструкции для отдельных уязвимых мест и изготовление их из более коррозионностойкого материала. Рекомендуется дальнейшее проведение работ по изучению наиболее эффективных способов регенерации р-ра. А. Тумовский

57829. **Борьба с электрохимической коррозией подземных сооружений. Биньотти** (Difesa contro le corrosioni elettriche del sottosuolo. Bignotti Attilio), Gas (Ital.), 1958, 8, № 1, 19—20 (итал.)

57830. **Катодная защита судов, находящихся в плавании. Аруп** (Katodisk beskyttelse af skibe i fart. Arup Hans), Dansk tekn. tidsskr., 1957, 81, № 12, 265—268 (датск.)

Обсуждается электрохим. способ защиты с целью предохранения от коррозии находящихся в плавании танкеров, миноносцев и прочих судов. Приводятся схемы крепления анодов к корпусам защищаемого судна и принципы приложения тока извне. Библ. 10 назв. М. Голомбик

57831. **Магниевые аноды для катодной защиты от коррозии. Дик,** Кэйкиндзоку сирё, 1957, № 296, 241—259 (японск.)

Обзор. Библ. 28 назв. М. Мельникова

57832. Новый фотографический метод исследования атмосферной коррозии металлов в ранней стадии. Ронх И. Л., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1959—1963 (рез. англ.)

Исходя из установившегося положения, что при окислении металлов на воздухе образуется H_2O_2, предлагается фотографич. метод исследования атмосферной коррозии в интервале нескольких секунд от начала окисления на приборе, позволяющем непрерывно зачищать испытуемую поверхность металла. Из металла, подлежащего исследованию, изготовляется кольцо, насаживаемое на вал электродвигателя. Зачистка металла производится фрезой, приводимой в движение от другого двигателя. На испытуемый образец накладывается фотопластинка с определенным зазором с целью наибольшего увеличения почернения. В качестве испытуемого металла был взят Mg. В результате проведенного исследования установлен характер зависимости выделения молекул H_2O_2 при коррозии Mg, подчиняющийся ур-нию $n^{1,24} = at + b$. При изучении зависимости между числом молекул H_2O_2, выделяющихся с поверхности металла, и числом молекул, попадающих на фотослой, обнаружена линейная зависимость в интервале т-р 2—8 мин. и конц-ии р-ра H_2O_2 в пределах 0,1—0,4%. Р. Салем

57833. Определение антикоррозионных свойств лакокрасочных пленок поляризационным методом. Дионисьев С. Д., Сб. студ. работ. Ростовск. ун-т, 1957, вып. 3, 39—44

Разработан способ оценки лако-красочных покрытий с помощью снятия поляризационных кривых путем сопоставления зависимостей анодного потенциала, катодного потенциала и разности потенциалов от плотности тока для стальных электродов с различными лако-красочными покрытиями, помещаемыми в 3%-ный р-р NaCl. А. Шрейдер

57834 К. Ингибиторы коррозии металлов. Путилова И. Н., Балезин С. А., Баранник В. П. М., Госхимиздат, 1958, 184 стр., илл., 6 р. 40 к.

57835 П. Способ повышения сопротивляемости поверхности металлических изделий к образованию оксидной пленки. Шульце, Шривер (Förfarande för uppnående av stor motståndskraft mot oxidskiktsbildning hos metallföremål. Schulze H., Schriewer H.) [Vereinigte Deutsche Metallwerke A.-G.]. Швед. пат. 150535, 28.06.55

Способ достижения высокой сопротивляемости металлич. изделий к образованию оксидной пленки на их поверхности, работающих при т-рах >800°, а также их стойкости против воздействия корродирующих газов, основан на применении металлизационного слоя из сплавов системы Fe — Cr — Ni или Cr — Ni, причем металлич. изделия подвергаются последовательной обработке окисью Cr, соединениями Li, предпочтительно Li_2CO_3 или Al_2O_3. Я. Лапин

57836 П. Усовершенствование метода фосфатирования металлических поверхностей. Дрисдейл, Бертон (Perfectionnoments á la production de revêtements de phosphates sur des surfaces métalliques. Drysdale Royston F., Burton Stanley A. C.) [The Walterisation Cny Ltd]. Франц. пат. 1082916, 4.01.55 [Corros et anti-corros, 1955, 3, № 6, 302 (франц.)]

Патентуется водн. р-р для получения фосфатного хорошо сцепляемого покрытия на поверхности черного металла, Zn или Zn-сплава. Препаратом служит кислый фосфат Zn, Ca или Mg или смесь всех или некоторых из этих фосфатов. Р-р содержит также от 0,01 до 0,1 вес.% ионов F, которые вводятся в р-р с тем, чтобы при этом не вводились соответствующие кол-ва катионов, имеющих коэфф. диффузии, равные или превышающие коэфф. диффузии иона Li. Я. Матлис

57837 П. Предотвращение коррозии в системах газоочистки. Фишер (Corrosion prevention in gas recovery systems. Fischer Paul W.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2776870, 8.01.57

При очистке газов от CO_2 и H_2S в качестве замедлителя коррозии рекомендуется применять композицию, состоящую из мыла щел.-зем. или тяжелого металла (особенно рекомендуется нафтенат Pb); продукта р-ции между каким-либо аминоспиртом и жирной к-той или жирным маслом. Особо рекомендуются касторовое масло или рицинолевая к-та и диэтаноламин. Р-ция проводится при 100—320°, предпочтительно 150—280°. Отгонка воды и летучих в-в производится до удаления стехиометрич. кол-ва воды. Полузастывшую массу, образующуюся по охлаждении, смешивают с применяемым мылом в различных соотношениях (15—85%) одного или другого компонента. К смеси добавляются для повышения активности: алифатич. амины или циклоалкиламины с длиной цепи ⩾10 атомов C, предпочтительно смешанные амины C_{16}; какое-либо высыхающее масло, напр. льняное. Все эти компоненты применяются примерно в следующих соотношениях: в 10—30%-ный р-р моноэтаноламина вводится 0,05—0,5% нафтената Pb и 0,05—0,5% продуктов взаимодействия этаноламина с жирной к-той 0,01—0,25% смешанных алифатич. аминов C_{16} и ~0,01—0,25% льняного масла. Ю. Аронсон

57838 П. Метод предотвращения коррозии. Треседер, Рейфснайдер (Corrosion prevention method. Treseder Richard S., Raifsnider Philip J.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2734029, 7.02.56 (англ.)

Патентуется способ предохранения от коррозии металлич. арматуры газовых скважин, которая находится в контакте с движущейся средой, состоящей из неокисляющейся газовой фазы, сжиженных под давлением газообразных углеводородов и небольшого кол-ва жидкой H_2CO_3. Т-ра среды 45—125°, абс. давл. 1,1—1,5 *кг/см*^{2}. Предлагаемый способ включает ввод в систему 0,0001—1% жидкой углеводородной фазы, находящейся в контакте с водн. р-ром аммонийных солей алкилсерной к-ты, получаемых при обработке нитратами щел. металлов кислого шлама нефтеочистительных з-дов. Кол-во нитратов, вводимых в сернокислотный шлам, составляет 0,01—2,0 вес.%. Ввод в скважину аммонийных солей может производиться также в виде водно-диспергированной фазы. В. Лукинская

57839 П. Защита от ржавления порошкообразными металлами, различно расположенными в электрохимическом ряду напряжений. Вурбс (Rostschutzmittel auf Grundlage pulverförmiger Metalle mit verschiedener Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe. Wurbs Eberhard) [Land Hessen, vertreten durch den Minister für Arbeit, Landwirtschaft und Wirtschaft]. Пат. ФРГ 889343, 27.06.57

Покрытие для защиты от ржавления состоит из порошкообразных металлов, различно расположенных в электрохим. ряду напряжений. В состав покрытия входят обычно применяющиеся связующие, смесь порошкообразных Fe и второго многовалентного металла (как, напр., Mg, Zn, Pb), непропитанного порошкообразного активированного угля и небольшого кол-ва окисла второго металла. Отмечается, что при указанном составе покрытия в нем поддерживается необходимая щел. р-ция, отсутствует возможность изменения полярности основного металла и металла покрытия и предотвращается возможность превращения покрытия в стимулятор коррозии. В качестве примера приводится следующий состав краски: 120 кг

льяной олифы, 80 *кг* Mg в виде порошка, 30 *кг* древесного угля и 8 *кг* MgO. М. Кристаль

См. также: К теории катодной защиты 56874. Коррозия силикатных стекол щел. р-рами 58184. **См. также раздел.** *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* **и рефераты:** Обработка H_2O 57855, 57858. Гальванические покрытия 58019—58064, 58070, 58077, 58080—58088. Стеклянные трубы в хим. пром-сти 58192. Проблемы коррозии в пищевой пром-сти 58559. Смазки 58802. Пластмассы 59240, 59241, 59254, 59256, 59257, 59273. Антикоррозионное действие пигментов 59373.

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

57840. **Простое объемное определение нитратов в воде.** Р и п п е р т (Einfache titrimetrische Bestimmung von Nitraten in Wasser. R i p p e r t I r m g a r d), Gesundh.-Ingr, 1957, 78, № 21—22, 336—337 (нем.)

Метод основан на восстановлении NO_3^- в NO под действием Fe^{2+} в кислой среде. К 20 *мл* анализируемой воды добавляют кристаллик $CO(NH_2)_2$, 10 *мл* р-ра соли Fe^{2+} (растворяют 2,7 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 *мл* р-ра, содержащего 10 *мл* конц. H_2SO_4 и 4 *г* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и доводят водой до 1 *л*) и взбалтывают. Приливают 30 *мл* конц. H_2SO_4 (т-ра при этом поднимается до 110°), дают стоять 5 мин., сильно перемешивают, охлаждают, приливают 10 *мл* конц. H_3PO_4, добавляют 5 капель р-ра индикатора (2%-ный р-р Na-соли дифениламиносульфокислоты) и титруют 0,01 н. $K_2Cr_2O_7$ до появления темно-синей окраски. Параллельно проводят слепой опыт с дистил. водой. Расчет: конц-ия NO_3^- (*мг/л*) = $(a - b) \times 0{,}206 \times 50$, где *a* и *b* — расход р-ра бихромата в *мл* в слепом опыте и при анализе пробы воды. При малых конц-иях NO_3^- (2—20 *мг/л*) добавляют не 30, а 20 *мл* конц. H_2SO_4. А. Смирнов

57841. **Новые методы определения перманганатной окисляемости воды и сточных вод. Гад, Хоппе** (Neue Verfahren zur Bestimmung des Kaliumpermangatverbrauches in Wasser und Abwasser. G a d G., H o p p e W e r h i l d), Gesundh.— Ingr, 1956, 77, № 21—22, 343—345 (нем.)

Описано колориметрич. и объемно-аналитич. определение, основанное на переведении Mn(7+) и Mn(4+) в окрашенный в фиолетовый цвет пирофосфат Mn(3+) — $MnHP_2O_7$. При колориметрич. определении 100 *мл* исследуемой воды подкисляют 5 *мл* 25%-ной H_2SO_4 и нагревают до кипения. Добавляют 15 *мл* 0,01 н. $KMnO_4$, кипятят 10 мин. и быстро охлаждают. Добавляют 3 *г* $Na_4P_2O_7$ и 2 *мл* р-ра $MnSO_4$ (1 *мл* 25%-ной H_2SO_4 и 40 *г* $MnSO_4$ растворяют в 1 *л* воды), доводят дистил. водой до 100 *мл*, встряхивают и через 10 мин. колориметрируют. При объемно-аналитич. определении взамен колориметрирования пробу титруют 0,01 н. $FeSO_4$ (содержащим 5% Na_2SO_4), используя в качестве индикатора дифениламин (р-р 0,1 *г* дифениламина в 20 *мл* 85% H_3PO_4). Конец р-ции определяют по исчезновению сине-фиолетовой окраски р-ра. Результаты определения обоими методами показывают хорошую сходимость как между собою, так и со стандартным. При проведении определений на месте взятия проб рекомендуется к 50 *мл* воды добавлять 5 *мл* 0,01 н. $KMnO_4$ и ~2,5 *г* NaOH. Затем добавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4 и встряхивают. Проба нагревается до 50—60°. Через 1/2 часа добавляют 1—2 *г* $Na_4P_2O_7$ и 2 *мл* р-ра $MnSO_4$ и титруют, как указано выше. М. Жукова

57842. **Определение БПК по окисляемости воды.** Б е р д ж е р (B. O. D. from ozygen — consumed determinations. B e r g e r H e r b e r t F.), Tappi, 1955, **38**, № 9, 534—538 (англ.)

Результаты лабор. исследований, проведенных со СВ з-да сульфатной целлюлозы и бумажной ф-ки, показали, что в процессе биохим. очистки СВ соотношение между величинами перманганатной окисляемости (ПО) и БПК возрастает. Это объясняется тем, что лигнин и его производные, находящиеся в СВ, не подвергаются биохим. окислению, но окисляются в условиях определения ПО. Определение ПО может дать представление только о порядке величины БПК. А. Закощиков

57843. **Рекомендуемые методы анализа промышленных сточных вод. Определение потребления кислорода.**— (Recommended methods for the analysis of trade effluents. Determination of oxygen demand.—), Analyst, 1957, **82**, № 979, 683—708; № 980, 764—767 (англ.)

Дан ряд методич. указаний (в частности, вариантов методов при наличии различных мешающих примесей) по определению ХПК (2-часовым кипячением пробы с 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$), 4-часовой перманганатной окисляемости, растворенного O_2 (методом Винклера с предварительной обработкой по Олстерберг и по Райдил-Стюарт) и БПК (методом разбавления и манометрич. методом). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 29221. Н. Ваксберг

57844. **Влияние мутности воды на точность определения ее расхода химическим путем с применением бихромата натрия. Милоевич, Янкович** (Uticaj mutnoće vode na tačnost hemiske metode merenja količine vode turbulentnih tokova pomoću natrijumbihromata. M i l o j e v i ć M i l o j e, J a n k o v i ć S t e v a n), Tehnika, 1957, **12**, № 4, Naše gradjevinarstvo, **11**, № 4, 108 в—108 с (сербо-хорв.; рез. нем.)

При измерении расхода мутной воды происходит адсорбция введенного хромата на поверхности взвешенных частиц, что приводит к резкому завышению результатов. Описан усовершенствованный метод. Приведена диаграмма зависимости величины адсорбции от мутности воды. Л. Фальковская

57845. **Поступление радиоактивных изотопов из атмосферы в поверхностные воды. Белл** (Nuclear long — range fallout in surface waters. B e l l C a r l o s G., J r), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, **83**, № 5, Part I, 1400-1—1400-22 (англ.)

В течение длительного периода времени после проведенных испытаний ядерного оружия осуществлялись измерения радиоактивности атмосферных осадков, а также воды и донных отложений некоторых рек шт. Массачусетс и Нью-Йорк. Приведены значения коэф. угасания (КУ) радиоактивности, характеризующего комплексное влияние процессов самоочищения водоемов, радиоактивного распада и др. Значение КУ для рек шт. Массачусетс 0,11—11,6%, для рек шт. Нью-Йорк 0,057—3,99%. Измерение радиоактивности отложений указывает на селективность выпадения некоторых радиоизотопов. О. Мартынова

57846. **Поведение цианатов в загрязненных водах. Резник, Море, Эттингер** (Behavior of cynates in polluted water. R e s n i c k I. D., M o o r e W. A., E t t i n g e r M. B.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 1, 71—72 (англ.)

Исследовалась возможность превращения CNO^- в CN^- в анаэробных условиях под действием УФ-лучей. Показано, что в искусств. р-рах с pH 3,1, —5,5 CNO^- переходят в NH_4^+. Скорость р-ции подчиняется ур-нию:

$$dc_{CNO^-}/dt = Kc_{CNO^-} \cdot c_{H^+}^{0,5}$$

среднее значение K для 25° 1,8. При pH ⩾7,2 CNO^- очень устойчивы и в природных водах сохраняются

>4 недель. В анаэробных условиях при pH <7 концентрация CNO^- падает с 26,7 до 3,9 *мг/л* за 24 часа, за то же время при pH $\geqslant 7$ с 24—25 до 18,3—12,8 *мг/л*. В результате восстановления в анаэробных условиях образуется $HCOONH_4$. При длительном воздействии УФ-лучей восстановления CNO^- в CN^- незамечено. Б. Краснов

57847. Искусственное инфильтрационное питание грунтовых вод в Пеории (Иллинойс). Ларсон, Зутер, Вогел (Recharge of ground water at Peoria, Illinois. Larson T. E., Suter Max, Vogel Orville), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № **11**, 488—491 (англ.)

Интенсивная откачка грунтовых вод привела к стойкому понижению их уровня и уменьшению дебита. Протекающая рядом р. Иллинойс имеет дно, сложенное из плотных наносов, предотвращающих естественную инфильтрацию. Были проведены опыты по искусств. инфильтрации, для чего были отрыты котлованы размерами по дну $12 \times 18{,}75$ *м*; дно одного котлована располагалось на 1,5 *м* ниже уровня реки и на 3,0 *м* выше горизонта грунтовых вод, другого — соответственно на 3,0 и на 4,5 *м*. Стенки и дно 1-го котлована были выложены песком крупностью 1 *мм*, 2-го — гравием крупностью 5—9 *мм*. Вода реки, поступавшая в котлованы, имела мутность 100 *мг/л*, число бактерий 26 000 в 1 *мл*. Вода подвергалась хлорированию. Скорость инфильтрации (в $м^3/га$ в сутки): в 1-м котловане 65 000, во 2-м — 196 000. В воде, отбираемой из скважины глубиной 16 *м*, свободный Cl_2 не обнаружен, а также отсутствовали бактерии *E. coli*. Л. Фальковская

57848. Искусственное пополнение запасов грунтовых вод путем биофильтрации через тонкозернистые песчаные почвы. Баре (Artificial ground water production by biofiltration in fine sandy soils. Baars J. K.), J. Sci. Food and Agric., 1957, **8**, № **11**, 610—616 (англ.)

Освещается практикуемый в течение 16 лет на водопроводной станции в Лейдене (Голландия) метод сезонной (осень, зима, ранняя весна) инфильтрации поверхностных вод через песчаные слои дюн (средняя крупность зерен песка 0,15 *мм*, коэф. неоднородности 1,4—1,5). Сезонная инфильтрация (в отличие от круглогодичной) создает в почве благоприятные условия кислородного режима, так как в летний период при перерыве подачи сырой воды в почву O_2 воздуха проникает в поры грунта в кол-ве 280 *мг* на 1 $см^2$. В результате инфильтрации, после 100 суток пребывания воды в почве, на расстоянии ~ 140 *м* от места ее поступления окисляемость воды снижалась с 63,2 до 26,4 *мг/л* $KMnO_4$. Процесс очистки проходит как в вертикальном, так и горизонтальном направлениях. Наиболее интенсивное окисление органич. примесей происходит в слоях почвы, ближайших к месту напуска; в этих же слоях задерживается основная масса бактерий. За время работы скорость инфильтрации не изменилась, но она была меньше рассчитанной по ф-ле Дарси (что объясняется сопротивлением, оказываемым воздухом, содержащимся в порах почвы). С. Конобеев

57849. Станция водоснабжения города Эдмондтон (Канада). Смит (Canadian city treats glacier water in plant of unique automatic design. Smith E. L.), Water Works Engng, 1957, **110**, № **12**, 1193—1195 (англ.)

Источником водоснабжения станции (производительность $\sim 23\,000$ $м^3$/*сутки*) является река Сев. Саскачеван, имеющая ледниковое питание, с притоками болотного происхождения. В исходной воде периодически резко возрастает цветность (до 360 *мг/л*) и мутность, и наблюдается появление привкусов и запахов. Сооружения станции состоят из 2 осветлителей (диам. 45 *м*) и 5 фильтров (размеры в плане $10{,}6 \times 15{,}6$ *м* каждый). Первоначально скорость фильтрования составляла 6 *м/час*, в настоящее время она доведена до 15 *м/час*. Работа осветлителей, фильтров и насосов полностью автоматизирована. Доза реагентов автоматически изменяется в зависимости от мутности воды. Замер мутности и pH воды автоматизирован. И. Черников

57850. Борьба с потерями воды, вызываемыми испарением и инфильтрацией. Хун (Restriction of water losses due to evaporation and seepage. Hoon R. C.), Indian Constr. News, 1957, **6**, № **8**, 23—30 (англ.)

Обзор современных достижений в США и в Австралии по вопросам уменьшения испарения воды открытых резервуаров (созданием на их поверхности мономолекулярных пленок) и ее инфильтрации. Дана характеристика новых материалов, применяемых для облицовки. Н. Ваксберг

57851. Замечания по статье Цабейшек, Козёровский, Маляновский: «Указания к оценке степени загрязнения природных вод». Малей (W sprawie wytycznych do oceny stopnia zanieczyszczenia wód rzecz nych. Malej Józef), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, **31**, № **10**, 377—378 (польск.)

К РЖХим, 1958, 18376.

57852. Техническое усовершенствование очистных сооружений Чебоксарского водопровода. Степанов Л., Тигер П., Жил.-коммун. х-во, 1957, № **11**, 15—16

Рост населения и пром-сти города вызвал необходимость увеличения производительности очистных сооружений водопровода. С этой целью 3 отстойника диам. 7,35 *м* и высотой 5,6 *м* были переделаны в осветлители системы ВНИИГС. Приведены данные о работе осветлителей в период весеннего паводка. И. Черников

57853. Опыт предварительного хлорирования на Сталинской водопроводной станции. Бардин Ю., Шалашова Е., Жил.-коммун. х-во, 1957, № **12**, 9—12

Установлено, что предварительным хлорированием можно снизить цветность воды на 20—40%. Доза Cl_2 и эффективность обесцвечивания зависят от исходной цветности и мутности воды. Средняя доза Cl_2 2,5—5 *мг/л*. Предварительное хлорирование снижает на 60—80% кол-во взвешенных в-в. Хлорирование воды до поступления ее на очистные сооружения позволяет снизить расходы на очистку в среднем на 8—10%. Л. Фальковская

57854. Полное обессоливание воды. Клеммер (Wasser-Vollenstalzung. Klemmer Aloys), Neue DELIWA-Z., 1958, № **1**, 18—19 (нем.)

Приведена характеристика работы прибора Serva, действующего по принципу совместного H—OH-ионирования (загрузка $^1/_3$ сильнокислотного катионита, $^2/_3$ сильноосновного анионита). Иониты содержат цветные индикаторы истощения. OH-анионит имеет голубую окраску, при истощении — желтую, H-катионит — красную, при истощении — желто-коричневую. Смешанный слой после регенерации имеет красно-фиолетовую окраску, переходящую по мере истощения в желто-коричневую. Проскок солей наступает при приближении желтой зоны к нижним слоя фильтра. Конц-ия NaCl в фильтрате (рассчитанная по электропроводности) 0,25—0,05 *мг/л*. Скорость фильтрования воды до 30 *м/час*. Диаметр зерен ионитов 0,3—1,0 *мм*. Сопротивление загрузки 2 *м* вод. ст. на 1 *м* высоты слоя ионитов. А. Мамет

57855. Удаление накипи по способу BRINDI. Делатре-Вегнер (Kessel — und Wassersteinentfernung nach dem BRINDI — Verfahren. Delatree-Weg

нер Kurt), Masch. und Werkzeug-Europa Technic, 1958, 59, № 2, 12 (нем.)

Описан способ хим. очистки от накипи паровых котлов, баков, трубопроводов и прочего оборудования ингибированной соляной (возможно также H_2SO_4, HNO_3 и H_3PO_4) к-той, содержащей замедлитель коррозии — препарат BRINDI. Ингибированная к-та (под названием BRINDI-Säure) выпускается в продажу в баллонах (55—60 *кг* к-ты). Ее готовят растворением в 60 *кг* технич. 32—36%-ной соляной к-ты 780 *г* препарата BRINDI — сгущенного до смолообразного состояния растительного экстракта, содержащего алкалоид. Для приготовления рабочего промывочного р-ра продажный продукт разбавляют в 3—10 раз. На 25 *кг* $CaCO_3$ расходуется 55 *кг* р-рителя. Конц-ия к-ты в рабочем р-ре (3—10%) подбирается опытным путем и зависит от состава и структуры накипи. Промывку ведут при т-ре $\leqslant 40°$. Продолжительность промывки 6—24 часа. После спуска отработанного кислотного р-ра и промывки водой котел щелочат 0,5%-ным р-ром Na_2CO_3 и вновь промывают водой. А. Мамет

57856. **Обработка добавочной питательной воды и потери с продувкой. Фихтнер** (Aufbereitung des Zusatzspeisewassers und Absalzverluste. **Fichtner** W.), Energie (BRD), 1957, **9**, № 11, 468—469 (нем.)

При сравнении экономичности различных методов обработки добавочной воды необходимо учитывать энергетич. потери, связанные со снижением давления (пара.). Тепловыми потерями можно пренебречь, если пар из расширителя непрерывной продувки направляется в деаэраторы, а отсепарированная котловая вода охлаждается исходной водой до 40°. Перерасход энергии вследствие увеличения нагрузки питательных насосов также незначителен. Сравниваются 2 варианта приготовления добавка для котлов 64 *ати*, отдающих на произ-во 20 *т/час* пара через турбину с противодавлением 2,5 *ати*. Предочистка в обоих случаях одинаковая (известкование), окончательная очистка воды в 1-м варианте — Na-катионированием, во 2-м — ионитным обессоливанием и обескремниванием, что снижает размер продувки котлов с 8,1 до 2%. Связанное с этим увеличение выработки собственной электроэнергии, более дешевой, чем из внешней сети, окупает повышенные затраты на обессоливание воды менее чем за 3 года. А. Мамет

57857. **Вода для промышленных надобностей. Требования потребителей, источники получения, сточные воды. Цендер** (Wasser für industrielle Zwecke: Anforderungen des Betriebs, Provenienz, Abwasser. **Zehnder** E.), Schweiz. Z. Hydrol., 1957, **19**, № 1, 102—107 (нем.)

Общие соображения. М. Л.

57858. **Обработка воды для охлаждения компрессоров и двигателей. Прейс** (Proper water conditioning. **Preis** Otto H.), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 12, D58—D60, D62 (англ.)

С целью снижения накипеобразования и коррозии рекомендуется применение полифосфата или органич. поверхностноактивных в-в в сочетании с периодич. очисткой к-тами во время плановых остановок. Замкнутые оборотные системы охлаждения при обеспечении хорошей плотности и миним. потерь следует заполнять и пополнять конденсатом или Na-катионированной водой. Вследствие длительного пребывания в таких системах полифосфаты мало эффективны (при использовании жесткой воды). Для предотвращения коррозии рекомендуются добавки хроматов в конц-ии 1000—2000 *мг/л* при pH 6—8. СВ, образующиеся при продувке оборотных систем, обрабатывают $FeSO_4$ или Na_2SO_3, а затем — щелочью (восстановление хроматов и осаждение Cr^{3+}). Для замедления коррозии возможно также применение $NaNO_2$ в конц-ии 2000—3000 *мг/л* (последний мало эффективен в случае коррозии медных сплавов под действием H_2S). А. М.

57859. **Обработка воды для промышленных надобностей. Нуазетт** (Le traitement des eaux résiduaires. **Noisette** G.), Ind. text., 1957, № 853, 909—912 (франц.)

Элементарный обзор по вопросу подготовки воды, используемой преимущественно для целей охлаждения. М. Лапшин

57860. **Стоимость сооружений для очистки бытовых сточных вод. Дьякишин** (New guide to sewage plant costs. **Diachishin** Alex N.), Engng. News Rec., 1957, **159**, № 16, 316—318 (англ.)

На основании статистич. данных по 55 станциям показано, что средняя строительная стоимость сооружений для первичной очистки бытовых СВ (отнесенная к единице их расхода) в логарифмич. координатах является прямолинейной функцией от производительности станции, понижаясь в ~ 25 раз в интервале производительности от 375 до 750 000 $м^3$/*сутки*. Аналогична зависимость строительной стоимости для биохимич. очистки (биофильтры, аэротенки) СВ по данным для 99 станций. При изменении производительности станций от 37 до 190 000 $м^3$/*сутки* стоимость сооружений, отнесенная к единице расхода СВ, понижается в ~ 12 раз. Отклонения от средней величины составляют $\pm 15\%$. М. Лапшин

57861. **Опытная эксплуатация станции биосорбции. Ульрик, Смит** (Operation experience with activated sludge-biosorption at Austin Texas. **Ullrich** A. H., **Smith Mansel** W.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 4, 400—413 (англ.)

Очистка СВ на станции в Остине (США, шт. Техас) в течение 12 лет встречала серьезные трудности в связи с вспуханием активного ила. Снижение нагрузки не давало эффекта. Реконструкция станции с применением процесса биосорбции дала удовлетворительные результаты: в среднем за 1955 г. при БПК поступающей СВ 307 *мг/л* и расходе воздуха 7,5 $м^3/м^3$ БПК очищ. СВ составлял 20 *мг/л*, иловой индекс 115. См. также РЖХим, 1958, 11757. О. Болотина

57862. **Значение и возможности очистки промышленных сточных вод, содержащих преимущественно минеральные примеси. Леклер** (La signification et les possibilités de l'epuration des eaux résiduaires industrielles non organiques. **Leclerc** Edm.), Schweiz. Z. Hydrol., 1957, **19**, № 1, 515—521 (франц.)

Рассматриваются нерешенные проблемы очистки СВ отдельных видов пром-сти в Бельгии. М. Л.

57863. **Охлаждение радиоактивных сточных вод при подземном захоронении. Перринг** (The cooling of underground fission wastes. **Perring** J. K. Repts, Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 1294, 10 pp.) (англ.)

57864. **Обезвреживание подсмольных вод методом выпаривания с одновременным получением химических продуктов. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Козак Ю. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 294—303

В лабор. условиях разработана следующая схема очистки. СВ отделяют от смолы и производят отгонку ацетона (отбор 5% дистиллята). Остающееся кол-во СВ подвергают выпариванию (отбор 96% дистиллята), пропуская пары через серную к-ту и щелочь. В полученном дистилляте конц-ия фенолов составляет ~ 30 *мг/л*, окисляемость ~ 50 *мг/л*. Дистиллят может быть доочищен фильтрованием через активный уголь марки КАД, при этом конц-ия фенолов снижается до $3 \cdot 10^{-4}$ *мг/л*, окисляемость — до 0,2—0,6 *мг/л*. Остаток от отгонки фенолов экстрагируют бутилацетатом (выделение многоатомных фенолов) и сбрасывают в отвалы. М. Лапшин

57865. Обезвреживание сточных вод на заводах Дженерал Моторс. Дейвис (Industrial waste control in the General Motors Corporation. Davies Lynn), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 9, 1024—1032 (англ.)

Описаны проведенные изменения режима технологич. процессов, направленные к снижению конц-ии токсичных и вредных примесей СВ: замена при меднении цианидных р-ров кислотными; механич. очистка поверхности металла вместо серно-кислотного травления; применение для травления фосфорной к-ты вместо серной; использование щел. р-ров вместо кислотных для освобождения поверхности металлов от окислов; применение для защиты металла от ржавления хим. реагентов взамен масел и ряд других. В технологич. процессах, не допускающих замену токсичных продуктов, применена замкнутая система использования р-ров. Для продления срока работы последние подвергают электролитич. очистке с целью выделения поступивших в них металлов, фильтрованию через активный уголь (для удаления органич. примесей), обработке комплексообразующими реагентами (для связывания «посторонних» ионов, мешающих процессу). В дополнение к обычно применяемым методам очистки СВ от цехов гальванич. покрытий разработан способ сжигания конц. цианидных отходов. Последние подаются в печь в виде порошка вместе с жидкими отходами (р-тели). С 1 *л* р-рителя можно сжечь до 0,17 *кг* твердых цианидных отходов. При т-ре печи > 1700° эта норма может быть удвоена. С. Конобеев

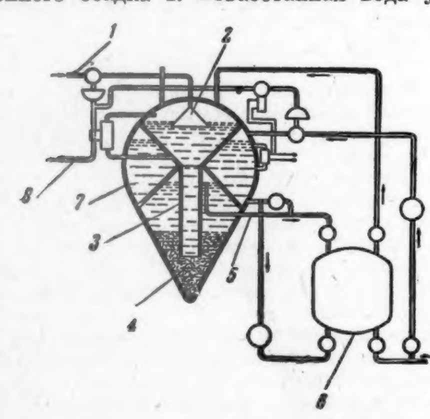
57866. Очистка сточных вод химических предприятий. Гаванда (Reinigung der Abwässer aus chemischen Betrieben. Gavanda L.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1957, 11, № 6, 180—183 (нем.)

Изложены общие принципы. П. К.

57867 Д. Исследование процесса образования «медных накипей». Манькина Н. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. теплотехн. н.-и. ин-т, М., 1958

57868 П. Аппарат для обработки жидкости. Букаут, Хатчисон (Liquid treatment apparatus. Bookout Ervin J., Hutchison Gibson T.) [Cochrane Corp.]. Пат. США 2772235, 27.11.56

Предложена конструкция аппарата для обработки воды. Обрабатываемая вода подается в аппарат по трубе *1* через распределитель *2* и по трубе *3* проходит в нижнюю конич. часть аппарата, где находится слой взвешенного осадка *4*. Обработанная вода удаляется



из аппарата по трубе *5* и может быть подвергнута вторичной обработке (осветлительному или ионитному фильтрованию) на фильтре *6*. В верхней сферич. части аппарата выделен отсек *7* для пополнения и повторного использования воды для промывки осветлительного или ионитного фильтра. Предусмотрен подвод к аппарату сжатого воздуха по трубе *8*. А. Мамет

57869 П. Способ фильтрования. Миура Мицугу, Япон. пат. № 3643, 18.05.56

Рекомендуется фильтрование через диатомит. Фильтр готовится следующим способом. Фильтровальную пластину покрывают металлич. сеткой или фильтровальным полотном, на которую насыпают слой мелкого диатомита. К фильтруемой воде добавляют более крупный диатомит. Пример: взят мелкий диатомит следующего фракционного состава: 40 μ 4%; 40—20 μ 12%; 20—10 μ 16%; 10—6 μ 18%; 6—2 μ 38%; < 2 μ 12%. К фильтруемой воде добавлен диатомит следующего фракционного состава: > 40 μ 12%; 40—20 μ 19%; 20—10 μ 41%; 10—6 μ 19%; 6—2 μ 6%; < 2 μ 3%. Мутность исходной воды 500, число Coli-бактерий 16200 в 100 *мл*. Скорости фильтрования (*м/час*), мутности фильтрата и число Coli-бактерий в 1 *мл* в начале процесса и по истечении 1 и 3 час. составляли (соответственно): 1,05, 0,2, 0; 1,01, 0,1, 0; 0,85, 0,1, 0. М. Гусев

57870 П. Метод конструирования и изготовления фильтров для воды. Келлер, Коффорд (Method for constructing water filters and product thereof. Keller Philip B., Kofford Walter M.) [R. T. Collier Corp.]. Пат. США 2773601, 11.12.56

Для осветления и обесцвечивания воды (главным образом в отдельных домовладениях) предлагается фильтр, в котором фильтрующий слой зажат между 2 пористыми пластинками, изготовленными из того же фильтрующего материала путем формования после смешивания с 10—20% связующего в-ва (напр., порошкообразного фенолфармальдегидного мономера). В. Клячко

57871 П. Очистка воды. Райан (Water purification. Ryan Edmund J.). Пат. США 2771416, 20.11.56

Для обеззараживания воды и освобождения от органич. примесей (сообщающих окраску и запах) ее обрабатывают активированным кислородом. Для активирования O_2 последовательно нагревают до 95°, облучают УФ-лучами с длиной волны 2000—4800 А, пропускают через зону электрич. разряда (напряжение 5000 *в*) и через р-р, содержащий соли галогенов или свободные галогены. Метод рекомендуется для очистки питьевых и СВ, воды плавательных бассейнов, воды для заводнения нефтяных скважин. Л. Фальковская

57872 П. Способ обработки воды. Сибалд (Water treating system. Sebald J. F.). [Worthington Corp.] Пат. США 2773029, 4.12.56

Предложен способ эксплуатации установки для обработки воды по схеме: горячее известкование — осветление — Na-катионирование, при котором предусмотрено постепенное нагревание катионита до рабочей т-ры, подача на него нагретого и деаэрированного регенерирующего р-ра и повторное использование части последнего для растворения реагента. А. Мамет

57873 П. Способ ионирования воды (Verfahren zur Aufbereitung salzhaltigen Wassers) [Gebrüder Sulzer, A.-G.]. Швейц. пат. 313777, 30.06.56

Процесс осуществляется в кольцеобразном аппарате или в нескольких аппаратах, включенных в замкнутый цикл. Часть пространства в кольцеобразном аппарате (или часть аппаратов во втором варианте) занимает свежий ионит (зона обработки воды), другую — истощенный материал (зона регенерации). Путем перемещения ионита с помощью транспортера из зоны обработки в зону регенерации и обратно (во втором варианте путем поочередного включения истощенных

фильтров на регенерацию, а регенерированных — в работу) или путем перемещения устройств для подвода и отвода воды и регенерирующего р-ра осуществляются обработка воды и регенерация ионита. А. Мамет

57874 П. **Аппарат для умягчения воды. Линдси** (Water softening apparatus. Lindsay Lynn G.), [The Lindsay Co.]. Пат. США 2778799, 22.01.57

Аппарат состоит из ионитного фильтра и напорного бака с конц. регенерирующим р-ром, снабженных двумя полуавтоматич. многоходовыми кранами. Все операции регенерации и включение фильтра в работу выполняются автоматически (по времени). А. Мамет

См. также: Анализ: Na^+, K^+ 57144, 57145; Mg^{2+} 57152; Ca^{2+} 57156, 57157; Zn^{2+} 57158; HCO_3 и CO_3^{2-} 57143; B 57196; SO_4^{2-} 57206; F^- 57210, 57211; CN^- 57213. Капролактам 57242. Св-ва примесей: полиморфиз $CaCO_3$ 56668. Физ.-хим. основы технологии: теория кристаллизации 56678; действие ультразвука на кол. р-ры мыл 56956. Внутрикотловые процессы: растворимость SiO_2 в паре 56723. Иониты: теория 56925; закономерности обмена катионов 56926; термодинамика обмена катионов 56927. Адсорбция радиоэлементов 56928. Адсорбция неэлектролитов 56929. Катионообменное равновесие на Dowex-50 56930. Распределение катионитов в теле фильтра 56931. Катиониты с повышенной скоростью обмена 56932. Извлечение Co и Ni из р-ра 56934. Ионообменные мембраны 56935, 56936, 56938. Синтез 56933. Коррозия: в водопроводной воде 57787. Утилизация и удаление отходов: использование оборотных вод древесно-массного произ-ва 59528; щелока целлюлозного произ-ва 59591. Водоемы и водотоки: восстановление NO_3^- 56979; стабильность карбонатов в придонных водах 57091. Скорость восстановления сульфатов 57098. Реагенты: константа диссоциации HOCl 56849; хроматографич. разделение полифосфатов 56984. Подготовка воды: техника безопасности 57878.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

57875. **Симпозиум по технике безопасности.—** (Technical safety symposium.—), **J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9,** 431—447 (англ.)

57876. **Техника безопасности в химических лабораториях. Окуда,** Chemistry (Japan), Кагаку 1957, 12, № 9, 684—691 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 40108.

57877. **Некоторые вопросы техники безопасности в лабораториях. Шульц** (Some aspects of laboratory safety. Schultz Harold H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 437—440 (англ.)

57878. **Правила по технике безопасности для водоочистных установок. Части I—IV.—** (Safety practice for water utilities. Parts I—IV.—), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, 47, № 7, 637—656; № 8, 791—826; № 9, 923—944; № 10, 989—1018; № 11, 1124—1138; № 12, 1217—1218 (англ.)

57879. **Организация техники безопасности. Джонс** (Special report on Hurricane Audrey. Disaster planning pays off. Jones J. M.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 8, 207—209 (англ.)

Описаны спец. мероприятия по технике безопасности, предпринятые на нефтеперерабатывающем з-де в период урагана близ о. Чарльз (США). А. Дворкин

57880. **Радиохимические лаборатории. Гвуздзь** (Laboratoria radiochemiczne. Gwóźdź Rajmund), Nukleonika, 1957, 2, № 3, 511—523 (польск.; рез. русск., англ.)

Рассмотрены опасности при работе с открытыми источниками ионизирующего излучения. Приведены допустимые пределы внешнего и внутреннего облучения радиоактивными в-вами. Проведена классификация радиохим. лабораторий в зависимости от интенсивности облучения. Радиоактивные изотопы, употребляемые в качестве индикаторов, распределены по группам относительной опасности с учетом характера излучения, периода полураспада, а также специфики поглощения организмом соответствующих изотопов и выделения их из организма. Кратко описаны радиохим. лаборатории для индикаторного и низкого уровней активности. Рассмотрены методы борьбы с радиоактивными загрязнениями как в лаборатории, так и на окружающей ее территории. Б. Каплан

57881. **Проблема безопасности при проектировании реакторов и работе с радиоизотопами. V. Оценка биологической опасности радиоактивного загрязнения. Грауль, Рауш** (Sicherheits- und Schutzprobleme bei Reaktorprojekten und Umgang mit Radioisotopen. V. Mitteilung. Zur Beurteilung des biologischen Risikos durch radioaktive Verseuchung. Graul E. H., Rausch L.), Atompraxis, 1957, 3, № 1, 15—21 (нем.)

Рассмотрено влияние кол-ва, физ., хим., биологич. и др. свойств радиоактивных в-в на связанную с их употреблением опасность. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 40120. В. Левин

57882. **Противопылевой респиратор модели ШБ-1 «Лепесток» для защиты органов дыхания от радиоактивных аэрозолей. Шатский С. Н., Басманов П. И.,** Тр. Всес. конференции по мед. радиол. Вопр. гигиены и дозиметрии. М., Медгиз, 1957, 44—48

Существующие противопылевые респираторы (Р) с фильтрами из ваты, войлока, различных сортов фильтровального картона и др. материалов не обеспечивают достаточной степени очистки воздуха от радиоактивных аэрозолей. В Р модели ШБ-1 применен новый волокнистый фильтрующий материал (искусств. очень тонкое волокно), гидрофобный, практически не повышающий сопротивления дыханию и имеющий высокую эффективность при малом сопротивлении. Р отвечает всем гигиенич. требованиям. Степень очистки воздуха достигает 99,9% для частиц диам. 0,1—0,2 μ. Применение Р противопоказано при наличии масляных туманов и паров летучих органич. р-рителей. Испытания Р, проведенные в радиологич. лабораториях с повышенным содержанием радиоактивных аэрозолей в воздухе, показали высокую эффективность и удобство пользования. Приводится описание конструкции Р. И. Лекае

57883. **Промышленные отравления и меры борьбы с ними. Кубота,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 10, 906—911 (японск.)

57884. **Токсичные соединения фтора. Такахара** (Takahara Hirokazu), Ботю кагаку, Scient. Insect. Control., 1956, 21—1, февр., 29—32 (японск.)

57885. **К вопросу о профессиональных заболеваниях в производстве взрывчатых веществ. Гросдорфер** (Zur Frage der Berufskrankheiten in der Sprengstoffindustrie. Großdorfer Karl), Explosivstoffe, 1957, 5, № 10, 216—219 (нем.)

Описаны 3 формы профессиональных заболеваний, наблюдаемых в произ-ве взрывчатых в-в (ВВ): 1) отравления тринитротолуолом (с примесью динитротолуола) и тетрилом; 2) отравления нитрогазами; 3) поражения кожи моно- и динитрохлорбензолом, гексанитродифениламином, тринитроанизолом, тетрилом. Приведено 12 случаев профессиональных заболеваний. Отмечено более благополучное состояние

здоровья работающих в произ-ве ВВ в Австрии по сравнению с другими странами. Установлено, что к работе с нитросоединениями и гликольдинитратом не допускаются юноши моложе 18 лет, женщины моложе 20 лет и кормящие матери; все работающие ежемесячно должны проходить врачебный осмотр, работающие с динитробензолом и тринитротолуолом (последние в первые 4 месяца работы) — 2 раза в месяц. Начало см. РЖХим, 1958, 32981. К. Никонова

57886. **Исследование отходящих газов в произ-водстве цианида натрия. Ламан** (Untersuchungen der Abgase eines Cyanid-Betriebes. Lahmann E.), Schriftenreihe Vereins Wasser, Boden- und Lufthyg. Berlin-Dahlem, 1957, № 12, 49—53 (нем.)

Показано, что в газах от произ-ва цианида Na из металлич. Na, угля и аммиака, помимо H_2 и паров металлич. Na, содержатся также $NaCN$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ и HCN. Приведены методы определения этих соединений в отходящих газах. М. Фишбейн

57887. **Промышленные отравления на химических заводах. 1. Токсичность бромистого метила. Кубота** (Kubota Shigetaka), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 12, 605—606 (японск.)

57888. **Исследование флуоресцитов при отравлении свинцом. Фусэ** (Fuse Tokuro), Родо кагаку, J. Sci. Labour, 1956, **32**, № 8, 649—657 (японск.; рез. англ.)

Для наблюдения флуоресцитов (флуоресцирующие эритроциты) применяют флуоресцентный микроскоп с мощным источником УФ-излучения (дуговая угольная лампа). Конденсирование должно быть полным, комбинация фильтров должна поглощать ИК- и видимую часть спектра. Интенсивность флуоресценции слаба и непостоянна. Идентификация флуоресцитов проводится в соответствии с указаниями Зеггеля (Folia haematol., 1934, 52(3); 241—249). Приведена схема установки. Библ. 18 назв. Т. Бржевская

57889. **Конференция по определению кремнеземной пыли в промышленной атмосфере (Лиссабон, 12—13 сентября 1956 г.).** (Colloque sur le dosage des poussières siliceuses dans les atmosphères industrielles. (Lisbonne, 12—13 septembre 1956).—), Mines, 1957, **12**, № 4, 355—403 (франц.; рез. нем., англ.)

57890. **Работы и исследования комиссии Союза немецких инженеров по вопросам чистоты воздуха. Лент** (Arbeiten und Forschung der VDI — Kommission «Reinhaltung der Luft». Lent H.), Zement-Kalk-Gips, 1958, **11**, № 1, 1—5 (нем.; рез. англ., франц.)

Изложение исследовательских работ по очистке воздуха от промышленных отходов. Наиболее сложной проблемой является очистка воздуха от SO_2, которая, однако, также получает разрешение. Г. Копелянский

57891. **Нефелометрическое определение запыленности воздуха полихлорвиниловой смолой. Гернет Е. В.**, Научн. работы хим. лабор. Горьковск. н.-и. ин-т гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 88—95

Пыль полихлорвиниловой смолы может количественно улавливаться из воздуха системой с жидкой поглотительной средой (водн. р-р глицерина, разб. 1 : 1) при скоростях отбора пробы 2—10 *л/мин.* Конц-ия пыли определяется нефелометрированием полученных взвесей. Сравнение запыленности воздуха, определенной весовым и нефелометрич. методами, дало сходящиеся результаты. Для нефелометрич. определения достаточно 0,5 *мг* пыли в замеряемом объеме (25 *мл*). При наличии от 0,2 *мг* и больше пыли в 1 *мл* поглотительной жидкости можно подсчитать в счетной камере Горяева число пылинок и измерить их размеры, что позволяет получить соотношение между весовой конц-ией пыли и числом пылинок в единице объема жидкости. И. Лекае

57892. **Пылеулавливающий, абсорбционный и теплообменный аппарат «ТП» с высокоскоростным потоком газа. Теверовский Е. Н., Зайцев М. М.**, Тр. Гос. н.-и. ин-та по пром. и сан. очистке газов, 1957, вып. 1, 105—132

«ТП» — турбулентный промыватель — представляет собой аппарат для промывки газов и состоит из трубы Вентури, соединенной с циклонным каплеуловителем. ТП пригоден для: 1) понижения т-ры газа до точки росы при миним. расходе воды; 2) сорбции различных паров; 3) испарения жидкости и 4) улавливания взвешенных в газе твердых и жидких частиц. Рассматриваются схемы устройства ТП и применение его для очистки газа. Приведены результаты исследования работы ТП в лабор. условиях при улавливании из воздуха летучей золы и в опытно-промышленных условиях при очистке доменного газа. Сообщаются также некоторые результаты промышленного применения ТП в произ-вах: красителей, сажи, обжига извести, глинозема и при конц-ии фосфорной к-ты. Ю. Скорецкий

57893. **Обезвреживание дымов и удаление из отработанных газов субмикроскопических частиц пыли. Мейнхолд, Берд** (Stop fumes — and remove submicron dust from exhaust gases. Meinhold Ted F., Bird William A.), Chem. Process, 1957, **20**, № 2, 14—16 (англ.)

Описана скрубберная установка для очистки отработанных газов на з-дах по регенерации каучука от сублимированных в них субмикроскопич. частиц, обусловливающих неприятный запах газов и делающих последние взрывоопасными. М. Фишбейн

57894. **Очистка заводского воздуха от сернистого газа. Мольнар** (Kéndioxid lekötése üzemi levegőből. Molnár Sándorné), Munkavédelem, 1957, **3**, № 5—8, 27—32 (венг.)

В воздухе цехов ряда предприятий хим. пром-сти конц-ия SO_2 иногда превышает предельно допустимую (21 *мг/м³*). Для связывания SO_2 в лабор. условиях были применены искусств. смолы, которые во влажной среде способны в ионообмену. Смолы перед применением в течение 18 час. набухали в воде, после чего обрабатывались 1,5 н. р-ром $NaOH$ в течение 25 час. и в заключение промывались водой. SO_2 может быть поглощен в кол-ве 35% от веса смолы. Во избежание уменьшения рабочей поверхности поглотителя, происходящего из-за слипания частиц смолы, последняя применялась с прослойками стеклянной ваты, занимающей в два раза больший объем, чем сама смола. Регенерация смолы легко осуществима и активность ее после неоднократной регенерации не уменьшается. Д. Пюшпеки

57895. **Подъем столба горячего отбросного газа. Бозанкет** (The rise of a hot waste gas plume. Bosanquet C. H.), J. Inst. Fuel, 1957, **30**, № 197, 322—328. Discuss., 333—338 (англ.)

Предложен метод расчета для определения высоты подъема, формы движения и степени разбавления облака (столба) горячих отбросных газов в зависимости от их скорости и плотности в устье дымовой трубы. Ю. Скорецкий

57896. **Вопросы безопасности при приемке и хранении растворителей. Миллер, Солцман** (Safety aspects of the receiving and bulk storage of extraction solvents. Miller J. F., Saltzman A. L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 9, 444—446 (англ.)

Рассматриваются вопросы размещения хранилищ р-рителей, способы заполнения и освобождения хранилищ и защиты от статич. электричества. М. Панфилов

57897. **Техника безопасности при проведении процессов экстракции. Мак-Ги** (The solvent-extraction process is not as hazardous as it seems. MacGee A. Ernest), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 431—432 (англ.)

Приведены данные, характеризующие убытки от пожаров в произ-вах растительных жиров при процессах экстракции р-рителями на установках для извлечения жиров под давлением, при хранении и обработке промежуточной и готовой продукции. Показано, что средние убытки от пожаров на хорошо спроектированных экстракционных установках не превышают убытки, имеющие место при проведении других процессов. Смертельные случаи на экстракционных установках бывают чаще, чем на других установках. Подземное хранение и транспортировка огнеопасных продуктов вызывают дополнительные затруднения с точки зрения обеспечения огнебезопасности.
М. Панфилов

57898. **Пенная защита на экстракционных установках. Миллер** (Foam protection for solvent-extraction plants. Miller J. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 432—434 (англ.)

В ряде случаев экстракционные установки были полностью разрушены при пожарах, несмотря на наличие автоматически действующих водяных спринклерных или затопляющих систем. Для борьбы с пожарами на установках рекомендуются автоматически действующие пенные системы. В зависимости от природы пены пенное покрытие может быть создано на вертикальных и наклонных плоскостях. М. Панфилов

57899. **Огнестойкость изгибаемых элементов из обычного и предварительно напряженного железобетона. Мурашев В. И., Яковлев А. И.,** Бетон и железобетон, 1957, № 12, 467—472

Современные железобетонные конструкции по разному сопротивляются воздействию пожара. Важно иметь единый критерий предела огнестойкости по несущей способности. Произведение коэф. огнестойкости на расчетную длительность пожара и определяет требуемый предел огнестойкости конструкции: $П_ф \geqslant К_о Д$, где $П_ф$ — фактич. предел огнестойкости конструкции, в *час*; Д — расчетная длительность пожара, в *час*; $К_о$ — коэф. огнестойкости. Рассматриваются результаты испытаний огнестойкости изгибаемых элементов с обычной горячекатаной арматурой и с предварительно напряженной высокопрочной проволокой. При оценке огнестойкости конструкции по несущей способности большое значение имеет дополнительный необратимый прогиб, так как большая остаточная деформация является признаком потери несущей способности, а следовательно, и наступления предела огнестойкости. Величина остаточной деформации в изгибаемых элементах, армированных обычной арматурой и предварительно напряженной, определялась опытным путем. Установлено, что для балок с обычной арматурой необратимый прогиб составляет небольшой процент от полного прогиба, а в предварительно напряженных элементах $\sim 60\%$. Предел огнестойкости предварительно напряженных свободно опертых элементов с высокопрочной холоднотянутой проволокой, равной 18 000—15 000 *кг/см²*, наступает при нагреве проволоки не выше 200—300°. Предел огнестойкости балок с обычной арматурой увеличивается при закреплении их на опорах. Такое закрепление не повышает предела огнестойкости у предварительно напряженных изгибаемых элементов с высокопрочной проволокой. И. Лекае

57900. **Применение механически образуемых водно-воздушных пен с целью огнезащиты. Олт, Рамбл** (Application of mechanically produced airfoams to fire-protection problems. Ault W. E., Rumble E. B.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 434—437 (англ.)

Приведены характеристика и условия применения водно-воздушных пен и схемы огнезащитных пенных систем в произ-вах, применяющих горючие жидкости.
М. Панфилов

57901. **Перспективы развития огнетушащих средств. 1, 2. Зекамп** (Die Zukunft der Feuerschutzmittel. 1, 2. Seekamp H.), VEDB-Zeitschrift, 1957, 6, № 4, 164—167; 7, № 1, 11—15 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны средства для тушения горящей древесины. Приводится методика проведения опытов тушения и дана оценка результатов. Описана установка для исследования воспламенения ряда в-в, вызываемого теплоизлучением. М. Фишбейн

57902. **Эксплуатация и испытания крупных порошковых огнетушителей. Бецлер** (Betrieb und Prüfung von Pulvergroßlöschgeräten. Betzler M.), VEDB-Zeitschrift, 1957, 6, № 4, 156—160 (нем.)

Рассматривается влияние на производительность и условия эксплуатации огнетушителей рабочего давления сжатого газа (N_2), текучести газо-порошковой смеси и сопротивления трубопроводов, арматуры и шлангов. Приведен типовой баланс расхода 750 *кг* порошка ($NaHCO_3$ с уд. в. 2,2 *кг/л*) при исходном давлении N_2 в баллонах 150 и 200 *атм* и емкости бака для порошка 680 *л*. Ю. Скорецкий

57903. **Взрывы штейнов при действии на них водой. 2. Химическое взаимодействие расплавленного медного штейна с водяным паром. Адзума, Гото, Камэтани** (Azuma Kiyoshi, Goto Sakichi, Kametani Hiroshi), Нихон когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan, 1957, 73, № 829, 449—452 (японск.; рез. англ.)

Изучались р-ции, протекающие при соприкосновении расплавленного штейна с паром при 1250° в присутствии SiO_2. В отходящих газах обнаружены SO_2, H_2S и H_2. Скопление двух последних газов в окислительной атмосфере приводит к взрыву. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 36765. И. Лекае

57904. **Очистка фильтров. Уитман** (Filter cleaning. Whitman Elliott R.), Refrig. Serv. and Contract., 1957, 25, № 12, 17—21 (англ.)

Описаны приемы и приспособления для систематич. очистки фильтрующих элементов висциновых воздухоочистителей для кондиционеров. Рассмотрены как ручные, так и механизированные операции очистки фильтров: смывание горячей водой слоя масла вместе с осажденными загрязнениями; осушка горячим воздухом фильтрующих элементов и нанесение свежего масляного покрытия на фильтрующие элементы.
Ю. Скорецкий

57905. **Осушка воздуха в условиях низких температур. Беллингер** (Intensive Luftentfeuchtung auch bei tieferen Raumtemperaturen. Bellinger H.), Betriebs-Ökonom, 1958, 11, № 1, 27—28 (нем.)

Описан непрерывно действующий аппарат для поддержания определенной влажности воздуха при сравнительно низких т-рах (—15°), работающий по адсорбционному методу с применением силикагеля. При помощи аппарата можно вне зависимости от т-ры окружающего пространства достигнуть величины относительной влажности 30—10%. М. Фишбейн

57906 К. **Техника безопасности на предприятиях молочной промышленности. Бутников Н. Д.** М., Пищепромиздат, 1956, 56 стр., илл., 1 р. 25 к.

57907 П. **Метод борьбы с пылью. Штро, Зуттер** (Verfahren zur Bekämpfung von Staub. Stroh Ru-

dolf, Sutter Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ № 958502, 21.02.57

Метод заключается в том, что пыль, смоченная латексом полимеризированных виниловых соединений или смесью этих соединений, легко коагулируется в жидкой фазе. Для лучшей коагуляции к латексу добавляются водорастворимые продукты конденсации фенолов и формальдегид. Возможно применение латекса в качестве трудновозгораемого коагулянта.

Я. Дозорец

57908 П. Электрическая обеспыливающая установка для очистки дымовых газов. Мак-Кензи (Elektrische Gasentstaubungsanlage, insbesondere für die Reinigung von Rauchgasen. MacKenzie Kenneth W.) [APRA Precipitator Corp.]. Пат. ФРГ 1007298, 31.10.57

Предложен электрофильтр (ЭФ) для очистки от взвешенных частиц дымовых газов паровых котлов, устанавливаемый между топкой котла и его воздухоподогревателем и рассчитанный на работу при т-ре газа 315—600°. ЭФ находится под разрежением, создаваемым дымососом, установленным между воздухоподогревателем и дымовой трубой, и представляет собой восьмигранную призму, вращаемую вокруг вертикальной оси посредством редукторного привода. Внутри ЭФ разделен вертикальными газонепроницаемыми перегородками на 8 отдельных секций, и при вращении призмы каждая из них выводится поочередно из газопотока и очищается от осажденной пыли продувочным воздухом, подаваемым в секцию вентилятором. Отработанный продувочный воздух засасывается другим вентилятором в циклон, где освобождается от пыли. Каждая из 8 секций ЭФ представляет собой агрегат из 22 параллельных газопроходов в виде заземленных металлич. шестигранных труб с коаксиально расположенными в них изолированными высоковольтными электродами ионизационной и осадительной зон. Электроды питаются током разных напряжений в пределах от 15 000 до 30 000 *в*.

Ю. Скорецкий

57909 П. Новые способы обеспечения невозгораемости и получаемые при этом продукты (Nouveaux procédés d'ignifugation et produits obtenus) [André Samuel]. Франц. пат. 1130221, 1.02.57

Патентуется метод покрытия невозгораемыми пленками изделий из природных или синтетич. органич. материалов. Метод состоит в добавлении к защищаемым от огня в-вам гексахлорэтана (ГХЭ) путем непосредственного растворения в в-ве или с использованием промежуточных р-рителей, а также пропитыванием в-ва. Возможно применение и др. продуктов, обладающих близкими к ГХЭ свойствами. В случае лаков, пластмасс всех видов, натурального или синтетич. каучука и др. невозгораемость может быть достигнута посредством присоединения всякого невоспламеняющегося в-ва, способного образовать одну гомог. фазу с защищаемым от огня материалом. Примерный состав невозгораемого покрытия (в ч.): лак типа фенолформальдегид 100, ГХЭ 20. Этот состав после подсушки и полимеризации образует невоспламеняемую пленку на поверхности изделия.

Ю. Скорецкий

57910 П. Состав для тушения пожаров. Силвестер, Антони (Fire extinguishing composition and method of extinguishing fires. Sylvester Walter G., Anthony Charles) [Specialties Development Corp.]. Пат. США 2776942, 8.01.57

Для тушения горящих сильно летучих жидкостей предложен состав, представляющий собой мелкоизмельченную смесь (в вес.%): $NaHCO_3$ 85 и Li_2CO_3 15.

М. Фишбейн

57911 П. Состав огнетушительного порошка (Composition extinctrice pulvérulente) [Emile Bouillon]. Франц. пат. 1129703, 24.01.57

Предлагается огнетушительный порошок (ОП), состоящий из смеси Na_2CO_3 (90—98%) и $MgCO_3$ (2—10%). ОП обладает, по сравнению с обычными порошками, большей текучестью без излишнего уплотнения, что позволяет пользоваться спускными баллонами большого диаметра при уменьшенной длине и диффузорами меньших размеров. ОП обладает повышенным огнегасящим эффектом ввиду образования легкого, подвижного и непроницаемого пылевого облака, изолирующего пламя в зоне борьбы с огнем. ОП менее гигроскопичен вследствие осушающего действия $MgCO_3$.

Ю. Скорецкий

57912 П. Детектор для обнаружения горючих газов. Пизано (Combustible gas detector. Pisano Martin). Пат. США 2781249, 12.02.57

Предложен прибор, состоящий из камеры сгорания, содержащей катализатор и термопары, оповещающий о наличии содержания в воздухе помещений горючих газов (CO и др.) в опасной конц-ии с помощью светового и звукового сигнала.

М. Фишбейн

57913 П. Выключатель электрического тока с гашением вольтовой дуги при помощи газов. Хофмейер (Elektrischer Stromunterbrecher, insbesondere Hartgasschalter. Hofmeier Hermann) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 915956, 2.08.54 [Chem Zbl., 1955, **126**, № 30, 7055 (нем.)]

Предлагается выключатель, в котором гашение вольтовой дуги возникающей в момент размыкания электрич. тока, производится газами, выделяющимися из стенок дугогасящего устройства, изготовленного из зернистого или порошкообразного материала с применением соответствующего цементирующего в-ва. В качестве такого материала используется смола, получаемая конденсацией мочевины с оксамидом или меламином, различной степени зернения.

М. Фишбейн

См. также: Отравления и борьба с ними: оборудование радиохимич. лабораторий 57278. Санитария: рыбной пром-сти 59201; зерновой 59050; произ-ва безалкогольных напитков 59018. Защита продуктов от образования в них пищевых ядов 59034. Методика санитарного испытания детских резиновых сосок и игрушек 59461. Инсектициды и их безопасное применение 58529, 58530. Отравление дильдрином 58531. Борьба с запыленностью: очистка газов в циклонах 57672. Характеристика циклонов 57673. Рукавные фильтры 57674, 57675. Электрофильтры 57676—57678. Скруббер Вентури 57679. Гидроциклоны 57681. Пожары и взрывы: горение и детонация в газах 56784. О горючести пластмассовых пленок 59246. Жаростойкость лакокрасочных покрытий 59380. Огнестойкая пропитка текстильных материалов 59649, 59650

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

57914. **Ядерное горючее. Имаи** (Imai Y.), ОМ Данки дзасси, Ohm. Electr. Mag., 1958, **45**, № 1, 143—146 (японск.)

Обзор. Мировые запасы U-руд, их состав, способы получения U и Th. М. Гусев

57915. **Запасы урана как ядерного горючего. Сато** (Sato Motoo). Кагаку но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 9, 647—656 (японск.)

57916. **Окись урана как ядерное горючее. Киёура Райсаку, Сато Тосиюки,** Киндзоку, Metals, 1958, 28, № 1, 39—43 (японск.)

57917. **Уголь как сырье для получения урана.** Анич (Ugljen kao uranska sirovina. Anic D.), Kemija u industriji, 1958, **7**, № 1, 13—17 (сербо-хорв.)

57918. **Стоимость ядерного топлива при периодической и непрерывной работе гомогенных реакторов.** Кастен, Эйвен (Fuel costs in batch- and continuous-processed homogeneous reactors. Kasten Paul R., Aven Russell E.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 171—177 (англ.)

На основании данных, полученных при многолетней эксплуатации гомог. ядерных реакторов, произведен расчет и сопоставлены результаты с точки зрения расхода горючего при периодич. и непрерывном циклах. В системах с непрерывным циклом стоимость ядерного горючего ниже, чем в системах с периодич. циклом. Библ. 8 назв. Л. Херсонская

57919. **Экстракция растворителями в ядерной технологии.** Де-Леоне (L'estrazione con solventi nelle tecnologie nucleari. De Leone R.), Energia nucl., 1957, 4, № 5, 391—398 (итал.; рез. англ.)

Обзор. Общие данные по растворимости неорганич. солей в органич. р-рителях (а также в р-рителях, содержащих алкилфосфорную к-ту), главным образом солей металлов переходной группы в насыщ. кислородом р-рителях. Особенности очистки нитратов уранила, Th и разделения смесей U-Th и Zr-Hf. Извлечение U из р-ров экстракцией р-рителями. Библ. 7 назв. Л. Херсонская

57920. **Очистка урана в Канаде. Кернс** (Refining Canadian uranium. Kearns John L.), Canad. Chem. Process., 1957, **41**, № 11, 58—61, 64, 66, 68 (англ.)

Описаны применяемые в канадской пром-сти способы получения чистого U из полупродуктов, в частности, из «желтых кеков» (ЖК) (технич. диуранат Na или Mg). ЖК растворяют в HNO_3, из этого р-ра с уд. в. 1,6 извлекают U в батарее из 3 колонн с пульсирующим потоком жидкости. В 1-й колонне производят экстракцию $UO_2(NO_3)_2$ трибутилфосфатом; во 2-й — отмывку примесей ограниченным кол-вом деминерализованной воды (ДВ); в 3-й — десорбцию $UO_2(NO_3)_2$ из органич. фазы ДВ. Конц-ия U в получаемом водн. р-ре $\sim$70 *г/л*. Органич. р-ритель после карбонатной очистки возвращают в цикл. U-содержащий р-р упаривают в выпарных аппаратах вначале до конц-ии $UO_2(NO_3)_2$ 47%, а затем — 78%. Денитрацию полученного $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ведут в спец. котлах, превращая его в тонкий порошок UO_3. Этот продукт гранулируют с добавкой $\sim$10% ДВ. Гранулы поступают в верхнюю часть реактора-восстановителя, в котором их восстанавливают при т-ре $\sim$ 650° противотоком H_2. Отходящие газы используют для подогрева и подсушки шихты. Полученную «коричневую окись» — UO_2 обрабатывают газообразным безводн. HF при 700°, строго выдерживая указанную т-ру. Отходящие газы охлаждают, освобождают от воды и возвращают в зону р-ции. «Зеленая соль» — UF_4, получаемая в виде гранул, сохраняющих форму исходной UO_2, служит продуктом для непосредственного получения металла. UF_4 измельчают и тщательно смешивают с порошком Mg. Шихту восстанавливают в реакторе — бомбе. Вес загрузки $\sim$2500 *кг*. Реактор помещают в печь и инициируют р-цию с помощью запала. После охлаждения извлекают U-слиток диаметром и длиной $\sim$450 *мм*. Вес слитка $\sim$1800 *кг*. Приведены данные по капиталовложениям и объему произ-ва ЖК в Канаде, Южной Африке и США. Л. Херсонская

57921. **Получение металлического урана. Малый, Махачек, Кутцендёрфер, Коуржим, Ержабек** (Příprava kovového uranu. Maly Jaromír Macháček Vojtěch, Kutzendörfer Jaroslav, Kouřím Václav, Jeřabek Václav), Jaderná energie, 1958, 4, № 1, 9—18 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследования по получению металлич. U в лабор. условиях, проведенные в 1954—1955 гг. Приведена технологич. схема получения U реакторной чистоты (в условиях Чехословакии) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ экстрагируют из конц. р-ра серным эфиром, затем повторно экстрагируют водой; 500 *мл* р-ра уранилнитрата (pH 2) нагревают до кипения и прибавляют 500 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2. Выпавший $UO_4 \cdot 2H_2O$ сразу отфильтровывают, сушат и прокаливают при 340°; полученный таким образом UO_3 восстанавливают в UO_2 с помощью сухого H_2 при 600—800°. UO_2 смешивают с 20%-ным избытком NH_4HF_2 и тщательно растирают в деревянной ступке; смесь нагревают в Al-сосуде при 150° 8 час. (отвод реакционных газов): получают двойную соль NH_4UF_5, которую термич. разложением при 500° переводят в UF_4. Восстанавливают UF_4 действием стружек металлич. Ca (120—140% от теоретич. кол-ва) при т-ре $\sim$ 1800° в среде аргона в графитовом или шамотном тигле, внутренняя поверхность которого покрыта порошком CaF_2 на крахмальной связке (1%). Библ. 37 назв. И. Елинек

57922. **Отделение гафния от циркония. Экстракция трибутилфосфатом. Кокс, Петерсон, Бейер** (Separating hafnium from zirconium. Solvent extraction with tributyl phosphate Cox R. P., Peterson H. C., Beyer G. H.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 2, 141—143 (англ.)

Обзор. Исследования по разработке технологии. Получение исходных соединений, процесс экстракции, последующая переработка чистых продуктов. Библ. 9 назв. Л. Херсонская

57923. **Разделение HD и H_2 абсорбционным фракционированием. Огуд** (The separation of HD and H_2 by absorptive fractionation. Augood D. R.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 6, 394—408 (англ.)

Рассчитаны коэф. разделения β (β равен отношению констант Генри для р-ров HD и H_2 в р-рителе) для смесей HD и H_2 в различных р-рителях. Зависимость β от т-ры рассчитывали, исходя из теории растворимости Гильдебранда. В качестве р-рителей исследованы H_2O, NH_3, SO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_4H_{10}, *н*-гептан, CF_4, H_2S, окислы N, CO_2, CO, O_2, Ar, Fe, N_2 и

Ne. Расчетные данные сравнивали со значениями β, найденными экспериментально при т-рах 67—293° K и давл. до 190 *ата*. Относительное содержание HD и H_2 в жидкой и газовой фазах определялось масс-спектрометрически. Найдено, что во всех случаях $\beta > 1$. Наиболее эффективными р-рителями являются в-ва, имеющие низкую т-ру кипения при атмосферном давлении, в особенности N_2. С увеличением давления и т-ры β уменьшается. Эксперим. и рассчитанные значения β удовлетворительно согласуются друг с другом. Приводится технико-экономич. сравнение процессов разделения HD и H_2 (путем абсорбции с применением в качестве р-рителей N_2 и Ne) и ректификации для установки производительностью 12 *т* D_2O в год. Показано, что метод абсорбции менее экономичен, чем метод ректификации. Библ. 63 назв.

В. Коган

57924 П. Усовершенствованные процессы извлечения и очистки урана. Кеймен, Де-Хан (Improved uranium recovery and purification processes. Kamen Martin D., De Haan Abel, Jr) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2771340, 20.11.56

Патентуют способ извлечения U из осадков, отлагающихся на поверхности деталей калютрона. Накапливающийся на деталях питающих секций осадок UC_{14} (в основном U^{238}) отмывают водн. р-рителем, в частности горячей водой, получая кислый р-р хлоридов. Наряду с небольшими кол-вами U этот р-р содержит значительные кол-ва ионов Fe, Cr, Ni и Cu. Р-р окисляют H_2O_2 и отфильтровывают от осадка, в частности С. U, обогащенный U^{235}, вымывают из коллектора калютрона. Отмывку ведут $\sim 2\%$-ным р-ром HCl, содержащим $\sim 0{,}5\%$ H_2O_2. Наряду с U в р-р переходят такие же примеси, как и в первом случае. Р-ры необогащенного и обогащенного U, в случае необходимости, могут быть сконцентрированы упариванием. Полученные таким образом р-ры дополнительно подкисляют HCl, доводя кислотность до 1—3 н., восстанавливают гипофосфитом или электролитич. путем и обрабатывают избытком $H_2C_2O_4$. При этом основная масса U выпадает в осадок в виде $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Осадок отфильтровывают и прокаливают до UO_2. Фильтрат, содержащий небольшие кол-ва U и все примеси, вновь восстанавливают и обрабатывают $CaCl_2$ и $H_2C_2O_4$. Выпадающий осадок CaC_2O_4 служит коллектором для соосаждающегося с ним $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Осаждение ведут, поддерживая до конца процесса кислотность в пределах $\sim$ 1—3 н. Осадок отделяют от р-ра и промывают. Смесь CaO и UO_2 растворяют в к-те, в частности HCl, и из полученного р-ра осаждают аммиаком $U(OH)_4$, который прокаливают до UO_2.

Л. Херсонская

57925 П. Реактор с постоянным коэффициентом размножения нейтронов. Янг (Neutronic reactor having a flattened activity curve. Young Gale J.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2774730, 18.12.56

Предложен уран-графитовый реактор с прямоточным воздушным охлаждением, имеющий горизонтальные каналы, благодаря чему обеспечивается простая и удобная система выдвижения урановых стержней, состоящих из небольших блоков в алюминиевых кожухах. Равномерный нейтронный поток, который дает максим. выход плутония и осколочных материалов в естественном уране, получают применением различных по диаметру стержней в наружной и центральной частях реактора. Приведен расчет диаметров стержней. Накопление достаточного для хим. выделения кол-ва плутония достигается за 100 суток при мощности 500 *квт*.

В. Храмченков

См. также: Произ-во радиоизотопов без носителя 56623. Получение J^{131} из Te в реакторе Gleep 56628.

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

57926. Последние достижения в области аппаратуры для производства серной кислоты нитрозным методом. 1, 2. Накагава (Nakagawa Shikazo), Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 7, 281—286; № 8, 321—328 (японск.)

57927. Обжиг [сульфидных руд] в псевдоожиженном слое.— 1,2. Рюсан, J. Sulphuric Acid Assos. Japan, 1957, 10, № 5, 196—201; № 6, 23—27 (японск.)

57928. Обжиг сульфидных руд в псевдоожиженном слое. Цунода (Tsunoda Suketoshi), Рюсан, J. Sulphuric Acid. Assoc. Japan, 1957, 10, № 3, 28—31 (японск.)

57929. Примеры тепловых расчетов обжига различных сульфидных руд для производства серной кислоты. 3. Тепловой баланс обжиговых печей. 4. Расчеты средних количеств SO_3 в печах и вне печей. 5. Зависимость между повышением температуры катализатора и коэффициентом превращения. 6. Расчеты рабочих теплообменников. 7. Расчеты подогревателей и теплообменников для воздуха. 8. Расчеты башен для охлаждения, промывки и сушки; расчеты потерь давлений в насадочных колоннах. Киёура, Коянаги (Kiyoura Raisaku, Koyanagi Michio), Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 7, 274—281; № 8, 316—320; № 9, 364—369; № 11, 453—457; № 12, 507—512; 1958, **11**, № 1, 7—11 (японск.)

Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 15076.

М. Гусев

57930. Определение тумана серной кислоты в выхлопных газах башенных сернокислотных заводов. Голянд С. М., Кузмак М. М., Тр. Гос. н.-и. ин-та по пром. и сан. очистке газов, 1957, вып. 1, 76—95

Исследованы методы определения тумана H_2SO_4 в газах при наличии SO_2 и окислов N. Метод фильтрации газов через тампон гигроскопич. ваты дает завышенные результаты ввиду окисления SO_2 окислами N на поверхности ваты, смоченной туманом H_2SO_4. Метод фильтрации газов через пористую стеклянную пластинку дает колеблющиеся результаты; кроме того, гидравлич. сопротивление смоченной пластинки непрерывно повышается. Наиболее целесообразно применение лабор. стеклянных электрофильтров (ЭФ); при прохождении через них SO_2 окисляется в газовой фазе в пределах ошибок измерений. При диаметре ЭФ 25 *мм*, коронирующего провода 0,2 *мм* и скорости отбора газа до 1 *л/мин* требуется напряжение 10 *кв*. Для питания ЭФ постоянным током высокого напряжения можно применять газосветный трансформатор, используя при выпрямлении схему удвоения напряжения. Выпрямление переменного тока можно производить Se-выпрямителем или кенотронами. Библ. 16 назв.

Г. Рабинович

57931. Изучение взаимодействия сернистого газа с окислами металлов в присутствии углерода. Печковский В. В., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 825—833

Процесс взаимодействия SO_2 с окислами металлов (ОМ) в присутствии С в ряде случаев определяет состав продуктов восстановительного обжига сульфатов. Исследованы скорости р-ций чистых ОМ со 100%-ным

SO_2 в присутствии С (кровяной уголь, не содержащий С и летучих) в кол-ве 0,5—8 *г моль/г-моль* ОМ. Установлено, что при обработке угля SO_2 с повышением т-ры от 600 до 800° содержание S в угле увеличивается, причем происходит активированная адсорбция S. Конечным продуктом р-ции SO_2 с ОМ при 300—700° являются: для MgO—$MgSO_4$ и (очень мало) $MgSO_3$; для Fe_2O_3 и CoO_3 — сульфаты и S; для Mn_2O_3 — сульфат и сульфид; ZnO не дает S-соединений. Кривые зависимости скорости образования сульфата от т-ры для окислов Fe, Co и Mn имеют максимумы. Конечными твердыми продуктами р-ции SO_2 с ОМ в присутствии С при 650—800° являются: для Al_2O_3 — только S; MgO—S, сульфат и сульфид; для ZnO и Fe_2O_3—S и сульфид; для Co_2O_3, Mn_2O_3 и CuO—S, сульфид и сульфат при низкой т-ре и только сульфид при высокой т-ре. При одинаковом содержании С в шихте степень сульфидирования ОМ возрастает в следующем порядке: Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3, ZnO, Mn_2O_3, Co_2O_3, CuO. В кинетич. области скорость р-ции SO_2 с ОМ в присутствии С лимитируется либо скоростью восстановления ОМ, либо скоростью образования сульфида, причем последняя пропорциональна разности между парц. давлением S в газовой фазе и упругостью диссоциации образующегося низшего сульфида. Библ. 15 назв.

Г. Рабинович

57932. **Окисление растворов сульфит-бисульфит аммония.** **Чертков Б. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1496—1505

Исследовано статич. методом влияние различных факторов на р-ции окисления кислородом воздуха $(NH_4)_2SO_3$—NH_4HSO_3 (I—II) в сульфат в водн. р-рах, находящихся в открытых сосудах при 20—22°. Установлено, что преимущественно окисляется II. При изменении содержания II в смеси от 63 до 100% (пределы, важные в практике поглощения SO_2 из газов р-рами I и II) скорость окисления возрастает в ~6 раз. При наличии в р-ре свободной SO_2 скорость окисления падает вплоть до полного прекращения окисления ввиду резкого понижения pH. Влияние конц-ии р-ра зависит от того, какой фактор контролирует процесс окисления — скорость диффузии O_2 из воздуха или скорость р-ции растворенного O_2 с I—II; при конц-ии I—II 2—3 *моль/л* скорость окисления максимальна. Одновременно с р-цией окисления протекают сначала медленно, а затем быстрее р-ции саморазложения с образованием $(NH_4)_2S_2O_3$ и $(NH_4)_2S_2O_6$, которые могут действовать как катализаторы р-ции окисления. Десорбция SO_2 из р-ров I—II при продувке воздуха происходит в размерах, соизмеримых с окислением I—II, поэтому окисление воздухом с целью получения $(NH_4)_2SO_4$ не может быть реализовано ввиду потерь SO_2 за счет десорбции. Библ. 13 назв.

Г. Рабинович

57933 П. **Способ переработки газов, содержащих серу.** **Дитрих** (Verfahren zur Aufarbeitung schwefelhaltiger Gase. Dietrich Alfred) [Duisburger Kupferhütte]. Пат. ФРГ 956124, 17.01.57

При произ-ве S из руд в реакционной печи получается газ, нагретый до т-ры > 500°, в котором, кроме паров S, находятся загрязнения в виде аэрозолей или тумана, образуемые селеном или сульфидами As, Sb и Pb. Газы для очистки от указанных загрязнений направляются в центробежный сепаратор, состоящий из снабженного тепловой изоляцией цилиндрич. корпуса, внутри которого находится ротор из ряда радиальных пластин, установленных на валу, вращающихся с помощью мотора. Газ, подвергаемый очистке, подают через тангенциальный ввод. Частицы загрязнений при движении отбрасываются к стенкам корпуса, где агрегируются и попадают в сборник, снабженный подогревом. Очищ. газ выходит по трубе в конденсатор для улавливания S. Для улавливания мелких капель S из газа, охлажд. до 100°, используют сепаратор, аналогичный описанному.

В. Коган

57934 П. **Регулирование пенообразования и [уменьшение] потерь при концентрировании серной кислоты.** **Доккендорф** (Control of foaming and loss of acid in concentration of sulfuric acid. Dockendorff Ralph L.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2762690, 11.09.56

Отработанную при очистке нефти 50—60 (57)%-ную H_2SO_4 концентрируют в 2 ступени, подавая топочные газы с т-рой ~650° раздельно в каждую ступень. Обе ступени могут быть разделены на секции. В 1-й ступени при нагревании до 121—143° получается 68—75%-ная к-та, во 2-й при 177—193° — 80—85%-ная. Для устранения пены и уменьшения потерь H_2SO_4 отходящие из каждой ступени газы, содержащие частицы H_2SO_4 вышеуказанной конц-ии в виде пены и тумана и имеющие т-ру 116—150°, приводят раздельно в соприкосновение с поступающей H_2SO_4 более низкой конц-ии и охлажденной до т-ры ~66°, причем это соприкосновение предпочтительно осуществлять при прямотоке в случае уноса H_2SO_4 в виде пены (после 1-й ступени) и при противотоке в случае уноса в виде тумана (после 2-й ступени). Затем газы отделяются от к-ты в циклонных сепараторах, имеющих секции с насадкой или с отражательными дисками и конусами, и поступают после 1-й ступени на установки для сжигания органич. в-в, после 2-й ступени в электрофильтр. Приведена схема.

Г. Рабинович

См. также: Получение SO_2 обжигом колчедана на з-де Abitibi Power Paper Co 59521.

Азотная промышленность

57935. **Турбинный насос, применяемый при отмывке от CO_2 газа для синтеза аммиака.** **Като, Ямаути,** Сангё кикай, 1957, № 78, 10—16 (японск.)

57936 П. **Получение нитрата аммония и гидроксиламиндисульфоната аммония методом абсорбции нитрозных газов.** **Джорис** (Producing ammonium nitrite and ammonium hydroxylamine disulfonate by a nitrous gas absorption process. Joris George G.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2752224, 26.06.56

Нитрозные газы, напр. полученные сжиганием NH_3 (8—9%) на воздухе, смешивают при 150—600° (200—450°) с парами S (предпочтительно) или с H_2S, взятыми в кол-ве, достаточном для получения необходимой для последующей р-ции SO_2 и для снижения содержания O_2 в смеси по крайней мере до мол. отношения $NO : O_2 \geqslant 10 : 1$ (предпочтительно для полного связывания O_2 в виде SO_2 с целью предотвращения окисления SO_2 в SO_3 в присутствии NO и O_2). Полученную смесь газов приводят в соприкосновение при т-ре < 45° (0—5°) с водн. р-ром NH_4-соединений, имеющих основные свойства, напр. $(NH_4)_2SO_3$ (предпочтительно), $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, NH_4OH (или их смеси), добавляя одновременно O_2 (воздух) в таком кол-ве, чтобы достигнуть отношения $NO : O_2 \geqslant 10 : 1$, при этом в р-ре образуются NH_4NO_2 и $HON(SO_3NH_4)_2$ (I). Для лучшего выхода I конц-ию NH_4NO_2 + I в р-ре берут меньше 20 вес. % (12%). Пример. Нитрозные газы (100 молей), содержащие (в %): NO 8,4, O_2 7,9, H_2O 13,2, N_2 70,5, с т-рой 330° в смеси с парами S (6 молей) пропускали (продолжительность пребывания 2 сек.) через нагреваемый до 450° «восстановительный» реактор, а затем охлаждали до 110° для конденсации непрореагировавшей S, которую отде-

ляли. Полученную смесь газов пропускали через абсорбер с насадкой, орошаемой р-ром с начальной конц-ией 27% $(NH_4)_2CO_3$ (10 молей) при 0° (циркулировавшей в соотношении 0,5 объема на 1 объем газа при 100°), подавая одновременно в абсорбер в нескольких местах по высоте воздух в кол-ве, достаточном для поддержания мол. отношения $NO : NO_2 = 10 : 1$; при этом получили р-р содержавший (в молях): NH_4NO_2 1,35, I 0,62, $(NH_4)_2SO_3$ 1,09, NH_4HCO_3 0,62 (12 вес. % NH_4NO_2 + I) и N_2 1,7. Для конверсии NH_4NO_2 в I в «окончательном» реакторе к р-ру при 0—5° добавляли SO_2 до pH ≈ 6, а затем NH_4HSO_3 в эквимолекулярном соотношении с NH_4NO_2 и, наконец, 1—2 моля SO_2 на 1 моль NH_4HSO_3 до pH ≈ 3,5. Приведена схема. Г. Рабинович

57937 П. Производство цианистоводородной кислоты. Инаба, Фудзисэ, Мицунага, Йосимура, Кондо [Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2833, 16.04.56

Смесь из NH_3, CH_4 и O_2 в объемном соотношении 1 : 4,04 : 3,01 непрерывно подают через кварцевую горелку диам. 40 *мм* в реакционную камеру со скоростью 5,54 *л/мин*, где поддерживается ее непрерывное горение. В результате сгорания газовой смеси 60,5% NH_3 полностью переходят в HCN. После отделения от продукта р-ции, непрореагировавшего NH_3 (39,5%) и воды получают остаток — газовую смесь, состоящую из (в %): CO_2 5,0, O_2 0,2, CO 31,7, H_2 51,1, CH_4 12,0 в кол-ве 4,72 *л/мин*. Эта смесь может быть использована как исходное сырье для синтеза CH_3OH. Водяной газ может быть использован для получения H_2, а последний — для синтеза NH_3. В. Зломанов

57938 П. Синтез цианистоводородной кислоты из формамида. Хатано Сэкия, Андо Есихиса, Симидзу Кадзуо [Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 3532, 25.05.55

Описан способ синтеза HCN из формамида (I) с применением аппаратуры из Al и Cu или их сплавов, содержащих Mn или Si (катализаторы процесса). В нагретую до 800° трубку диам. 20 *мм*, длиной 800 *мм* из Cu-сплава, содержащего 8,5% Al и 7,5% Mn, вводят по каплям I под давл. 50 *мм* рт. ст.; далее пары I поступают в другую половину трубки (наполненную кусочками Cu-сплава с 8,5% Al и 7,5% Mn), которая нагревается до 550°; при этом происходит образование HCN с выходом 90%. В аналогичных условиях в трубке из Al, содержащего 3% Mn, получают HCN с выходом 85%. Пример. В кварцевую трубку длиной 800 *мм* и диам. 17 *мм* помещают 10 $см^3$ мелких кусочков (диам. 4 *мм*) Cu-сплава, содержащего 1% Mn. При нагревании трубки до 550° вводят 6,6 *г* газообразного I при давл. 50 *мм* рт. ст. в течение 20 мин., получают 3,7 *г* HCN, выход 93%. Приведен ряд примеров. В. Каратаев

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

57939. Способы производства перекиси водорода. Бао Гуан-ди, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 6, 276—278 (кит.)

57940. Разделение элементов при получении солей из морской воды. Исибаси (Ishibashi Masayoshi), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, 10, № 4, 155—156 (японск.)

Исследован метод извлечения калия из рапы, полученной из морской воды. М. Гусев

57941. Изменение свойств рапы, полученной из морской воды при ее выпаривании. Теплоемкость рапы. Огава, Танимото (Ogawa Shigeru, Tanimoto Akira), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 1957, 11, № 3, 171—173 (японск.)

Приведено описание установки и результаты опытов по определению теплоемкости морской воды в зависимости от конц-ии Cl^- и т-ры кипения. М. Гусев

57942. Производство гидросульфита натрия. Бао Гуан-ди, Жаньхуа, 1955, № 11, 454—458, 459; № 12, 526—530 (кит.)

57943. Восстановление тиосульфата натрия углем и коксом и разложение его сернистым газом. Банных З. С., Полякова Е. М., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 64—82

Исследована возможность переработки отхода мышьяково-содовой сероочистки газа — $Na_2S_2O_3$ (I), содержащего (в %): I 58,73, Na_2SO_4 5,98, As_2O_3 0,04, H_2O 35,25. Почти полное восстановление чистого I (1 моль) каменным углем (3 моля) в присутствии катализатора Fe_2O_3 (0,3% от веса I) достигается в течение 1 часа при 700—850°; спеки содержат избыток S, кол-во которой при повышении т-ры уменьшается. Опыты по восстановлению технич. I ввиду более низкой т-ры плавления шихты проводили с каменным углем при 700°, а с коксом при 900°. Состав полученных спеков аналогичен спекам, полученным с чистым I, за исключением наличия в первых 0,02—0,07% As_2O_3. Часть S выделяется в газовую фазу: при восстановлении каменным углем — в виде H_2S (главным образом), COS, CS_2 и S (немного), при восстановлении коксом — в виде S (главным образом), H_2S, COS, CS_2, SO_2. Результаты опытов показывают, что можно получить Na_2S без примеси полисульфидов при т-ре ⩾ 1000°. Вопрос утилизации выделяющихся при р-ции газов усложняет технологию переработки I. Ориентировочные опыты показали возможность разложения I в р-ре при действии SO_2 (0,5—37%-ного) с образованием S и Na_2SO_4. Библ. 9 назв. Г. Рабинович

57944. Промышленное получение гидразинсульфата. Цзэн Цин-цзао, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 2, 62—65 (кит.)

57945. Подземное выщелачивание меди. Аглицкий В. А., Дынькина С. Е., Горный ж., 1956, № 11, 35—38

Проведены испытания подземного выщелачивания Cu в выработанных сульфидных месторождениях. Отработанные участки орошали рудничной водой через скважины, расположенные по сетке со стороной квадрата 10 *м* и на 5—10 *м* не доходящие до выработанного пространства, благодаря чему вода рассеивалась по участку. Выщелачиванию подвергался небольшой участок с 3 буровыми скважинами, пройденными на глубину 48—54 *м*. Подача воды в каждую скважину составляла 250—300 *м³/сутки*. Медьсодержащие воды собирали в бак-стабилизатор емк. 150 *м³*. За 2 месяца на орошение подано 12 000 *м³* воды. Получены р-ры с содержанием Cu 1,54—2,0 *г/л*. При разработке только основных медноколчеданных месторождений СССР в них оставлено в результате эксплуатационных потерь свыше 60 тыс. *т* Cu. При коэф. растворимости Cu-содержащих минералов 0,7 можно получить ежегодно 5—6 тыс. *т* дешевой металлич. Cu. В. Борисова

57946. Получение гипофосфита кальция. Ян Сичжан, Шэнь Фэн-шу, Хуасюэ шицзе, 1957, № 10, 449—450 (кит.)

Обзор. Библ. 14 назв. В. Матвеев

57947. Вопросы, связанные с осаждением карбоната кальция. Цзя Ци-гэн, Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 492—494 (кит.)

57948. О производстве борной кислоты и буры. Чжан Юань-цэи, Хуасюэ шицзе, 1956, № 6, 285—290 (кит.)

57949. Исследование процесса химической (щелочной) активизации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком. Сообщение 2.

Изучение спекания химически активированного нефелинового концентрата с известняком. Манвелян М. Г., Саядян А. Г., Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 2, 97—104 (рез. арм.)

Применение активированного нефелинового концентрата (АНК) дает возможность при сравнительно низких т-рах спекания (~1100°) значительно ускорить процесс спекания с высоким извлечением Al_2O_3 и щелочей. При использовании АНК уменьшается потребность в извести (примерно на 20%) и, соответственно, кол-во спека, идущего на получение глинозема. Одновременно увеличивается абс. извлечение Al_2O_3 и щелочей. Возможность применения более низких т-р для получения спека обусловливает отсутствие комкования спека, уменьшение уноса щелочей и повышение извлечения Al_2O_3. АНК взаимодействует с известняком непосредственно без предварительной декарбонизации известняка. Выделение CO_2 происходит непосредственно при образовании спека, что понижает его плотность и облегчает переведение в р-р алюминатной части при выщелачивании. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 8678. Е. Штейн

57950. **Кристаллизация алюмината натрия из алюминатных растворов. Пономарев В. Д., Сажин В. С.,** Сб. научн. тр. Казахск. горно-металлург. ин-т, 1956, № 14, 371—385

Опыты по кристаллизации проводили с синтетич. алюминатными р-рами, приготовленными растворением чистого Al в р-ре NaOH. Р-р (0,8 *л*) упаривали до заданной конц-ии, а затем быстро охлаждали до т-ры кристаллизации (К); К проводилась в стальном стакане, помещенном в термостат, при перемешивании р-ра (число оборотов мешалки 60—70 в 1 мин.). Отделение кристаллов алюмината от маточного р-ра проводилось фильтрацией. Исследовано влияние т-ры, конц-ии р-ров, начального каустич. модуля и примеси SiO_2 на процесс К. Высокий выход глинозема (80—85%) при продолжительности К 6—8 час. получают из р-ров, содержащих $Na_2O \geqslant 500$ *г/л*. Понижение каустич. модуля р-ров приводит к повышению выхода глинозема в осадок. Установлено, что SiO_2 является вредной примесью, сильно замедляющей процесс К. При содержании SiO_2 в р-ре 1,15 *г/л* (кремневый модуль 100) выход глинозема за 8 час. К составлял 73,7%, а при содержании 2,22 и 5,55 *г/л* (кремневый модуль 50 и 20) выход глинозема снизился до 54,3 и 18,9%. Установлено, что из алюминатных р-ров с конц-ией Na_2O 500—512 *г/л* кристаллизуется моноалюминат Na состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O$ как при 30°, так и при 75°. Каустич. модуль отделенного осадка зависит от степени отжатия маточного р-ра. При разрежении в 500—600 *мм* рт. ст. был получен осадок с каустич. модулем 1,43—1,45. В. Борисова

57951. **Рафинирование кремния при помощи йода.** Гото, Синку когё, Vacuum Engng, 1957, 4, № 4, 115—119 (японск.)

57952. **О получении чистого кремнезема. Никитина О. Н.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 11, 1690—1691

Чистый кремнезем (ЧК) получен гидролизом $SiCl_4$, проводимым в Pt-посуде, охлаждаемой льдом. Проведено сопоставление т-ры плавления тонко истертого кристаллич. кварца и ЧК. Установлено, что ЧК плавится легче кристаллич. кварца. Вышеизложенные свойства ЧК дают возможность применить его для произ-ва спец. чистых тиглей и др. изделий для плавления особо чистых материалов, напр. Si и Ge, а также в качестве основы для приготовления спектроаналитич. стандартов. И. Михайлова

57953. **Парофазное восстановление титана. Миллер** (The vapour phase reduction of titanium. Miller G. L.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 377, 266—270 (англ.)

Описана схема полузаводской установки для парофазного восстановления $TiCl_4$ до металлич. титана парами Mg по методу Леви (РЖМет, 1957, 2101). Максим. производительность реакционной камеры с внутренним диам. 100 *мм* 1,8 *кг/час*. Т-ра в реакторе ~850°, в подогревателе Ar 650°, в испарителе Mg 1083 ± 1°. Скорость потока рециркулирующего Ar 850 *л/мин*, скорость рабочего потока Ar 100 *л/мин*. Подачу реагентов осуществляют периодически, однако в установке больших масштабов процесс может быть полностью непрерывным. Все основные узлы установки выполнены из обычной стали; из нержавеющей стали изготовлены лишь детали, работающие при высокой т-ре. Порошкообразный продукт р-ции содержит 15—20% тонкодиспергированного металлич. Ti (размером ~12 μ), 75—80% $MgCl_2$ и 5—15% Mg. Выделение чистого Ti ведут гидрометаллургич. путем также по методу Леви. Очищ. металл содержит ⩾ 97,5% Ti и имеет твердость по Виккерсу ⩾400; содержание O_2 1—0,5%. Свойства металла могут быть улучшены путем конструктивных усовершенствований при переходе на заводскую установку. Важнейшие преимущества метода: простота оборудования, высокая производительность, однородность продукта, непрерывность процесса и возможность автоматич. контроля. Л. Херсонская

57954. **О совместном осаждении сурьмы и железа при нейтрализации сернокислых растворов в гидрометаллургии цинка. Хан О. А., Духанкина Л. С.,** Тр. Алтайск. горно-металлург. н.-и. ин-та, 1956, 3, 122—131

Для опытов была отобрана суточная проба верхнего слива кислых сгустителей, полученного на цинковом з-де. В р-р были введены сурьма (растворением порошка Sb_2O_5) и H_2SO_4 (до содержания H_2SO_4 10 *г/л*). Исходный р-р предварительно агитировался с $KMnO_4$ с целью полного окисления ионов Fe, Sb и др. восстановителей. Состав р-ра: Zn 98 *г/л*, Fe 988 *мг/л*, Sb 36,4 *мг/л*, H_2SO_4 10 *г/л* и др. примеси. Нейтр-ция р-ров производилась ZnO. Время агитации 4 часа. Т-ра 20 и 60°. Пульпа отфильтровывалась на воронке Бюхнера. Установлено, что при нейтр-ции р-ров ZnO или р-ром NaOH осаждение Sb протекает при величинах pH, соответствующих условиям гидролиза р-ров $Fe_2(SO_4)_3$. Степень осаждения Sb растет с повышением величины отношения Fe : Sb в исходных р-рах. Показано, что для очистки Zn-р-ров от Sb целесообразно использовать железистые гидратные кеки. Библ. 7 назв. В. Борисова

57955. **Извлечение хрома и меди из травильных растворов. Бандровская, Бунтнер** (Odzyskiwanie chromu i miedzi z ługów potrawiennych. Bandrowska C., Buntner E.), Przem. chem., 1957, **13**, № 10, 602—603 (польск.; рез. русск., англ.)

Предложен способ извлечения Cu и Cr из отработанных растворов, оставшихся после травления латуни. В подкисленный и нагретый до 80° щелок добавляют по каплям 10%-ный Na_2S так, чтобы pH смеси был равен 3. При этом выпадает CuS, а Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+}. Затем смесь кипятят в течение 15—30 мин. для удаления H_2S и фильтруют. Осадок CuS обжигают при 800° и таким образом переводят его в CuO; чистота полученной окиси 97,60%. Фильтрат обрабатывают 10%-ным р-ром Na_2CO_3 при кипячении, и образовавшийся $Cr(OH)_3$ переводят обжигом при 300° в Cr_2O_3; чистота полученной Cr_2O_3 96,45%. Достоинством описанного метода наряду с высокой чистотой полученных продуктов является отсутствие токсичных в-в в отработанных р-рах. Библ. 13 назв. В. Левинсон

57956. **Микроорганизмы при выщелачивании сульфидных минералов. Брайнер, Андерсон** (Microorganisms in leaching sulfide minerals. Bryner

Loren C., Anderson Ralph), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1721—1724 (англ.)

Исследовано влияние на процесс окисления и растворения молибденита (М) автотрофных сульфидокисляющих бактерий, находящихся в водах Бингхем Каньона (штат Ута). В лабор. перколляторах, в зараженных бактериями р-рах степень окисления М (с переводом Mo в растворимую форму) значительно превышает таковую в стерильных условиях. В присутствии пирита степень окисления в зараженном р-ре в 29 раз выше, чем в стерильном. Оптимальная конц-ия ионов Fe^{2+} 0,4%. За 9 месяцев переход Mo из М в зараженный р-р составил 36% (для чистого М) и 55% для М с пиритом. В образцах, содержащих CuS или халькопирит, заметно предпочтительное окисление и растворение Cu. Ионы Cu^{2+} до конц-ии 0,0075% существенным образом не влияют на процесс бактериального окисления. При снижении конц-ии Cu^{2+} до 0,004% отмечается заметное окисление М. Эффективность извлечения Mo из руды в р-р зависит от степени измельчения М и заметно возрастает при помоле с размерами частиц < 60 меш. Библ. 10 назв. Л. Херсонская

57957. **Химическая обработка местных марганцовых руд. II. Врбанац, Ловречек, Ловречек** (Kemijska prerada domaće manganske rudače. II. Vrbanac Olga, Lovreček Branko, Lovreček Ivan), Kemija u industriji, 1956, 5, № 5, 85—87 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Сообщение I см. РЖМет, 1956, 2956.

57958. **Получение чистого раствора сульфата марганца из отвальной породы, выходящей из гидроциклона на Уркутском руднике. Хорват, Фогараши** (Tiszta manganoszulfátos oldat előállítása a hidrociklonozásból származó úrkúti meddöből. Horvath Zoltán, Fogarasi Béla), Magyar tud. akad. müsz. tud. oszt. közl., 1956, 18, № 1—4, 213—225 (венг.)

Определены оптимальная т-ра (900°) и время восстановления MnO_2 в MnO (0,5 часа), а кроме того, технологич. параметры обработки восстановленного продукта 4%-ным р-ром H_2SO_4. Для получения р-ра электролизной чистоты после сернокислотной обработки р-р следует нейтрализовать до pH 6 в присутствии H_2O_2 с помощью $Al(OH)_3$. Д. Пюшпеки

57959 П. **Получение перекиси водорода. Шмидт** (Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd. Schmidt Hans Werner) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 923125, 3.02.55

Вакуум-дистилляцию H_2O_2 из р-ров персульфатов проводят, отсасывая из верха колонны пары H_2O, а снизу — пары обогащенной H_2O_2. Для более равномерного орошения и уменьшения уноса H_2O_2 с парами H_2O сечение колонны вверху должно быть больше, чем внизу. Г. Рабинович

57960 П. **Электродинамический метод обогащения сильвинитовой руды. Ловер** (Electrodynamic method for beneficiating sylvinite ore. Lawver James E.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2762505, 11.09.56

Сильвинитовую руду измельчают до крупности (—14) — (+200) меш и нагревают до 107—149° (116—127°). Через нагретую руду пропускают пары амина, имеющего алкильную группу с длинной цепью (8—18 атомов C в молекуле). В качестве таких аминов могут быть использованы октадециламин, гексадециламин и др. Амин оседает на поверхности частиц в кол-ве 0,09—0,23 *кг/т* руды. Затем руду опрыскивают одноатомным вторичным спиртом с разветвленной алкильной цепью (6—12 атомов C в основной и 4—8 — в боковой цепи). Указанная обработка селективно изменяет электропроводность сильвинита. Руду высушивают и вводят в ионизирующее электростатич. поле высокого напряжения (градиент 4—8 тыс. *в/см*). После того, как частицы руды приобретают в этом поле заряд, они поступают в неионизирующее поле (2—6 тыс. *в/см*), где происходит отделение чистого сильвинита от породы — галита. Оба поля могут создаваться между вращающимся барабаном, на поверхность которого поступает руда, и соответствующими электродами. Частицы руды могут в другом варианте свободно падать вначале между ионизирующими проволочными, а затем — между пластинчатыми (неионизирующее поле) электродами. Пример. Измельченную и нагретую до 121° руду перемешивают в парах амина, полученного из таллового масла, до создания на поверхности частиц конц-ии амина ~ 0,14 *кг/т* руды. Руду опрыскивают 4-метил-пентанолом-2, взятым в кол-ве 0,36 *кг/т* руды. Обработанные частицы разделяются в электродинамич. разделителе с разрядом коронного типа (скорость 150 *кг/час·м*). Градиент потенциала в неионизирующем поле 4800 *в/см*. (Общее приложенное напряжение 60 тыс. *в*). В продукте, остающемся на барабане, содержание KCl составляет ~ 56% (против 43% в исходном сырье). Л. Херсонская

57961 П. **Окисление солей, содержащих серу пониженной валентности. Хори Сёнтиро,** Японск. пат. 2614, 21.04.55

Аппарат состоит из шестнадцати вертикальных цилиндрич. труб для распределения O_2, заключенных в цилиндрич. кожух; трубопровода, по которому поступает исходный р-р, трубопровода для отбора готовой продукции, трубопровода для удаления непрореагировавшего O_2 и шестнадцати охлаждающих труб (система «труба в трубе»). Исходный р-р таких трудноокисляемых соединений, как $(NH_4)_2SO_3S$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_4As_3S_6O$, FeS и т. д., в виде взвеси подается по трубопроводу в аппарат и под влиянием силы тяжести опускается вниз и встречается с O_2, поступающим из многочисленных отверстий, расположенных по всей длине труб для распределения O_2, при этом происходит окисление. Готовая продукция удаляется по трубопроводу, расположенному в нижней части аппарата, а непрореагировавший O_2 — по трубопроводу, расположенному вверху. М. Гусев

57962 П. **Способ получения солей гидразина. Фрутигер** (Verfahren zur Herstellung von Hydrazinsalzen. Frutiger Fritz). Швейц. пат. 313996, 14.07.56

Для получения чистых солей N_2H_4 (I) к суспензии I-карбоната в органич. в-ве, напр. спирте, кетоне, углеводороде и т. д., нерастворяющем получаемую соль, добавляют соответствующую к-ту до прекращения выделения CO_2. После отделения соли I органич. в-во возвращают в цикл. CO_2 используют для получения I-карбоната. Пример. К суспензии 75 *г* карбоната I в 1 *л* CCl_4 при сильном перемешивании и охлаждении медленно приливают HNO_3 (уд. в. 1,49—1,50), не содержащую нитрита; затем отфильтровывают $N_2H_4 \cdot HNO_3$ (II) и промывают его 5—6-кратным кол-вом CH_3OH. Выход II ~ 129 *г*. Г. Рабинович

57963 П. **Способ получения солей гидроксиламина. Джонс** (Process for producing hydroxylammonium salts. Jones Lawrence R.) [Comercial Solvents Corp.]. Пат. США 2755171, 17.07.56

Сульфат гидроксиламина (I) получают при сильно экзотермич. р-ции спиртов $R_2C(NO_2)CH_2OH$ (где R — алкил) с избытком H_2SO_4 при одновременном образовании кетона и CO. Пример. К 150 *г* конц. H_2SO_4 медленно добавляют при комнатной т-ре 30 *г* $(CH_3)_2C(NO_2)CH_2OH$. После прекращения выделения CO смесь вливают в 750 *мл* дистил. воды и отгоняют 16 *мл* ацетона. Остаток концентрируют для удаления воды, охлаждают, смешивают с 400 *мл* безводн. C_2H_5OH и снова охлаждают, причем выкристаллизовался I, кото-

рый отфильтровывают и высушивают. Выход 99,16%-ного I 13 *г*. Г. Рабинович

57964 П. **Метод получения перхлората гидроксиламина.** Робсон III (Method of making hydroxylamine perchlorate. Robson III John H.). Пат. США 2768874, 30.10.56

$NH_2OH \cdot HCl$ приводят в р-цию с $Ba(ClO_4)_2$ (молярное отношение 2 : 1) в среде абс. C_2H_5OH. Получают осадок, который удаляют фильтрацией; фильтрат концентрируют до получения твердого осадка, который растирают в порошок в избытке простого эфира и кристаллизуют перхлорат гидроксиламина из эфирного р-ра при медленном добавлении бензола. Н. Ширяева

57965 П. **Способ переработки кислых растворов нитрата кальция.** Блосс, Дикман, Рос (Verfahren zur Aufarbeitung von sauren Calciumnitratlösungen. Bloss Christian, Diekmann Heinrich, Roos Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.G.]. Пат. ФРГ 1001294, 4.07.57

При охлаждении азотнокислого р-ра природного фосфата выпадает осадок $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. В процессе переработки этого осадка на $Ca(NO_3)_2$ его растворяют в воде, р-р нейтрализуют до pH 7 и отфильтровывают нерастворимые примеси. Указанный способ усовершенствован за счет введения промежуточной фильтрации после нейтр-ции кислого р-ра до pH $\leqslant 4$, в частности до pH 1,5—2. Нейтр-цию проводят при т-ре $\sim 60°$ магнезитом, доломитом или другими магнезиальными основаниями. Получающийся при этом осадок отфильтровывается примерно в 30 раз быстрее, чем осадок после одноступенчатой нейтр-ции р-ра до pH 7. Осветленный р-р окончательно нейтрализуют NH_4OH или $Ca(OH)_2$ и непосредственно (без фильтрации) направляют на выделение твердого нитрата. Л. Херсонская

57966 П. **Способ получения затравочного материала, пригодного для выкрутки из алюминатных растворов весьма мелкозернистой гидроокиси алюминия.** Блох, Гризинг (Verfahren zur Erzeugung eines für das Ausrühren von äußerst feinkörnigem Tonerdehydrat aus Alkalialuminatlaugen geeigneten Impfstoffes. Bloch Ernst, Griesing Fritz) [Aluminium-Industrie-A.-G.]. Пат. ФРГ 952978, 22.11.56

Практически насыщ. алюминатный р-р (мол. соотношение $Na_2O : Al_2O_3 \leqslant 1,1 : 1$) при комнатной т-ре и перемешивании разбавляют 1—6-кратным (лучше 2—3-кратным) объемом H_2O. После отстаивания р-р декантируют, и осадок из мелкозернистой $Al(OH)_3$ непосредственно (без промывки) используют в качестве затравочного материала. Дополнительные исследования показали, что ранее (см. РЖХим, 1956, 4375) рекомендованная операция — старение осадка при т-ре 30—70° в слабощел. р-ре не является целесообразной. Л. Херсонская

57967 П. **Способ получения полигалогенидов кремния.** Шмейссер, Шварцман (Verfahren zur Herstellung von Siliciumsubverbindungen. Schmeisser Martin, Schwarzmann Matthias) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 955950, 10.01.57

Для получения полигалогенидов Si (напр. $Si_{10}Cl_{22}$) к р-ру галоидных соединений Si в органич. р-рителе, в частности эфире или тетрагидрофуране, прибавляют металл (напр., Mg), который образует галогенид, обладающий некоторой растворимостью в данном органич. р-рителе. В качестве исходных соединений Si применяются как мономерные тетрагалогениды, так и смешанные и органич. галогениды. Пример. К 36,5 *г* сухого Mg-порошка, суспендированного в эфире, постепенно прибавляют 348 *г* $SiBr_4$. Р-цию проводят без доступа воздуха в сосуде с обратным холодильником. По окончании прибавления $SiBr_4$ смесь кипятят еще несколько часов; полимер $(SiBr)_x$ отделяют от $MgBr_2$ путем эфирной экстракции. Л. Херсонская

57968 П. **Получение четыреххлористого титана** (Procédé de fabrication du tétrachlorure de titane) [Nippon Soda Co., Ltd]. Франц. пат. 1126225, 19.11.56

Процесс хлорирования TiO_2 или других соединений Ti (рутила, ильменита, шлака) проводят в расплаве хлорида или фторида Na, K, Mg, Ca, Ba либо смеси этих солей. Древесный уголь или кокс (порошок, гранулы) и Ti-содержащий материал подают на поверхность расплавленной соли, а Cl_2 — вводят непосредственно в расплав. В других вариантах внутрь расплавленной соли вводят не только Cl_2, но и Ti-содержащий материал либо все компоненты. Пример. На поверхность смеси NaCl 64 *кг* и KCl 96 *кг* при 850° подают измельченный титанистый шлак со скоростью 8,6 *кг/час* и порошкообразный древесный уголь 2,6 *кг/час*; Cl_2 вводят со скоростью 21,9 *кг/час*. Полученный технич. тетрахлорид (16,0 *кг/час*) содержит 95,4% $TiCl_4$; выход $\sim 93,2\%$. Л. Херсонская

57969 П. **Получение четыреххлористого титана.** Лайонс (Production of titanium tetrachloride. Lyons Leland R.) [Titanium Metals Corp. of America]. Пат. США 2753243, 3.07.56

Шихту, состоящую из TiO_2-содержащего материала (рутил, ильменит) и восстанавливающего агента (кокс, уголь), замешивают на связке, представляющей собой смесь дегтя (предпочтительно каменноугольного) или смолы с конц. H_2SO_4. В деготь рекомендуют добавлять от 2 до 25 вес.% к-ты, что обеспечивает получение гомог. массы (М), относительно жидкой при 15—30°. Шихту замешивают на такой М при соотношениях: 3—6 ч. руды, 1 ч. кокса и 0,5—2,5 ч. связующей М. Смесь в виде относительно тонкого слоя нагревают на воздухе до удаления летучих в-в, а затем коксуют в течение ~ 1 часа при 400—800° (550—650) без доступа воздуха. Материал разбивают на брикеты, пригодные для хлорирования. Брикеты также могут быть приготовлены перед удалением летучих и коксованием. Такие брикеты обладают высокой механич. прочностью; кроме того, значительно уменьшается загрязнение $TiCl_4$ ванадием, в частности снижается содержание V с 0,3—0,5% до 0,01—0,2%. Л. Херсонская

57970 П. **Производство спеченных изделий из титанатов.** Книпкамп (Verfahren zur Herstellung von gesinterten Titanatkörpern. Kniepkamp Heinrich) [Siemens und Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 960527, 21.03.57

С целью получения изделий с высокой диэлектрич. постоянной порошок титаната Ba перед прессованием обрабатывают к-той, предпочтительно органич. (напр., CH_3COOH). pH к-ты, т-ру и длительность обработки регулируют таким образом, чтобы создать на поверхности частиц небольшой избыток тонкодисперсной TiO_2. Спрессованные заготовки спекают при 1300—1350°; для получения высокой диэлектрич. постоянной наиболее рациональны т-ры 1300—1320°, что связано с получением оптимальной зернистости. Л. Херсонская

57971 П. **Способ получения четыреххлористого германия.** Гоба (Verfahren zur Gewinnung von Germaniumtetrachlorid. Gobat Andre Robert) [International Standard Electric Corp.]. Пат. ФРГ 953792, 6.12.56

Соединения Ge, предпочтительно GeO_2, обрабатывают сухим газообразным HCl при т-рах 300—700°, предпочтительно 650°. Наиболее легко хлорируется свежеосажденная GeO_2, высушенная при т-ре $< 300°$, в частности $\approx 100°$. Пример. 70 *г* GeO_2 обрабатывают при 650° HCl (газ), поступающим со скоростью 40 *мл/мин*. По истечении 22 час. получают 25 *мл* чи-

стого $GeCl_4$, пригодного для получения Ge, как сырья для полупроводников. Л. Херсонская

57972 П. Способ получения фосфора и глинозема из фосфатных руд. Родис, Хартман (Verfahren zur Herstellung von Phosphor und Tonerde aus Phosphaterzen. Rodis Franz, Hartmann Fridolin) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Пат. ФРГ 931589, 11.08.55

Для получения P в электропечи и последующего извлечения Al_2O_3 из шлака шихту составляют из Al-фосфатной руды и кокса с добавкой боксита или извести в таком кол-ве, чтобы шлак содержал (в %): $Al_2O_3 \geqslant 50$, CaO 10—35, $SiO_2 + TiO_2 < 8$. Более половины C применяют в виде полукокса, полученного из бурого угля. Шлак должен содержать FeO в кол-ве, эквивалентном содержанию $SiO_2 + TiO_2$; в случае необходимости к шлаку перед выпуском его из печи или после выпуска добавляют FeO или в-ва, содержащие FeO. Шлак измельчают и выщелачивают Al_2O_3 с помощью р-ра NaOH необходимой конц-ии, при т-ре кипения, без применения давления, но при вибрации части реакционной массы, содержащей твердые частицы. При вибрации применяют размалывающие тела. Пример. В электрич. печь загрузили шихту из 80 ч. руды, содержащей (в %): P_2O_5 35, Fe_2O_3 8,5, SiO_2 0,5, TiO_2 1, Al_2O_3 37, CaO 9, CaF_2 2 и 20 ч. полукокса, полученного из бурого угля. На 1 *кг* загруженного в печь P получили P 0,85 *кг* в виде элементарного, 0,1 *кг* в виде (0,44 *кг*) феррофосфора и 3,42 *кг* шлака, содержащего (в %): Al_2O_3 71, CaO 22, TiO_2 1,6, SiO_2 1,2, FeO 3 и P_2O_5 0,5. Шлак (1 *кг*) выщелачивали 3 часа при т-ре кипения в вибрационном аппарате р-ром (10 *л*), содержавшим (*моль/л*): Na_2O 2 и Al_2O_3 0,45, при этом растворилось 95% всего Al_2O_3. Г. Рабинович

57973 П. Способ переработки фосфорного шлама. Пипер, Эберт, Брейль (Verfahren zur Verarbeitung von Phosphorschlamm. Pieper Hans, Ebert Hans, Breil Günther) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Пат. ФРГ 1002743, 1.08.57

Шлам, полученный при термич. возгонке P в виде водн. очень стойкой эмульсии и содержащий (в %): P 40—60, пылевидных загрязнений 2—4 и воды 60—40, перемешивают 4 часа при т-ре на 20° (или более) выше т-ры плавления чистого P (80—90°) с чистым (99,9%-ным) желтым P. Гомог. смесь сжигают в P_2O_5 обычным методом. Перед смешением шлам рекомендуется промыть водой. Полученная H_3PO_4 после отделения загрязнений, напр. фильтрованием, не отличается по качеству от H_3PO_4, полученной из чистого P. Г. Рабинович

57974 П. Получение твердого хромового ангидрида (Manufacture of solid chromic anhydride) [Diamond Alkali Co.]. Англ. пат. 724246, 16.02.55

Концентрированный р-р бихромата щел. металла обрабатывают при 50—65° конц. H_2SO_4 (3—4 моля к-ты на 1 моль бихромата); осаждают кристаллы CrO_3, которые отделяют от р-ра и промывают насыщ. р-ром бихромата щел. металла (5—20% от веса осадка). Для получения чистого CrO_3 промытые кристаллы CrO_3, содержащие бисульфат щел. металла, нагревают до плавления и оставляют для расслоения на два слоя. Верхний слой состоит из примесей, а нижний — из чистого CrO_3, который отделяют. В. Борисова

57975 П. Обработка хроматных растворов. Фокс (Treatment of chromate solutions. Fox Sidney V.) [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2760844, 28.08.56

Патентуют способ восстановления хроматов, щел. металла, напр. Na_2CrO_4 (или K_2CrO_4) водородом в присутствии Cu-содержащих катализаторов (К). Водн. р-р Na_2CrO_4, содержащий ~1,5% Cr и ~5,2% NaOH (pH ~ 12), восстанавливают в автоклаве при т-ре ≥ 205° и давл. H_2 49 *ат*; образующуюся при этом $Cr(OH)_3$ затем отфильтровывают. В этих условиях происходит превращение 50% 6-валентного Cr в гидроокись в течение 30 мин. Для получения такого же выхода при т-ре > 250° и давл. H_2 101,5 *ат* достаточно ~ 3 мин. При большем давл. (115,5 *ат*) и т-рах 177—271° за 10 мин. степень конверсии Cr^{6+} в гидроокись достигает 88—99% (в зависимости от вида К) и, в основном, составляет ≥ 95%. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве К CuO, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и сетки из металлич. Cu. Необходимое кол-во CuO или $Cu(OH)_2$ составляет 0,1—3,0% от веса восстанавливаемого р-ра. Возможно также применение медной проволоки, $CuSO_4$, олеата Cu и других солей. Предпочтительно применение К на носителе (гранулы Cr_2O_3, Fe_2O_3 или другого материала, устойчивого при повышенных т-ре и давл. в щел. среде). В этом случае продукт легко отделяется от К путем рассева и не загрязняется. Л. Херсонская

57976 П. Производство хлористого водорода. Гирайтис, Лимпер, Смит (Manufacture of hydrogen chloride. Giraitis Albert P., Limper Arthur F., Smith Martin B.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2762689, 11.09.56

В реакционную зону непрерывно вводят NaCl (I) и конц. H_2SO_4 (II). Конц-ия II ≥ 90% (> 93), напр. 98. На 1 моль II подают 2 моля I (в частности на 85 вес. ч. II 100 вес. ч. I). Процесс ведут при т-ре ~ 200—250° в жидкой солевой реакционной среде (РС), непрерывно поступающей (при т-ре ~ 150—175°) в реакционную зону (РЗ). Состав этой РС (в вес.%): $NaHSO_4$ 70—81 (78), Na_2SO_4 (III) 17—26 (18) и H_2O 2—5 (~ 4). Кол-во реагентов по отношению к весу РС составляет: I 4—12,3%; II 3,5—10,5%. Продолжительность р-ции при энергичном перемешивании ~ 30 мин. Образующийся безводн. HCl (газ) непрерывно удаляют из РЗ. Получаемый одновременно кристаллич. безводн. III также выводят из РЗ в виде суспензии в РС, содержащей в 100 ч. РС ~ 10 ч. кристаллов III. Кристаллич. III при т-ре ~ 150° отделяют от основной массы РС, которую вновь возвращают в цикл. Кристаллы, покрытые пленкой РС, обрабатывают при энергичном перемешивании насыщ. водн. р-ром III при 35—50°. Одновременно, для нейтр-ции к-ты, к р-ру добавляют небольшое кол-во Na_2CO_3. Затем кристаллы отделяют от р-ра и сушат, получая свободный от примесей I и безводн. III. Л. Херсонская

57977 П. Способ извлечения марганца из руд, содержащих преимущественно двухвалентный марганец. Фокс, Дин (Procédé d'extraction du manganèse à partir de ses minerais dans lesquels le manganèse est principalement à l'état bivalent. Fox Abraham L., Dean Reginald Scott) [Reginald Scott Dean]. Швейц. пат. 315122, 15.09.56

В герметически закрытом сосуде с мешалкой обрабатывают 400 *г* измельченной марганцовой руды (размер зерен ≤ 74 μ), содержащей 63,4% MnO, 4 *л* технич. NH_4OH (28% NH_3), в котором растворено 600 *г* $(NH_4)_2CO_3$. Для предотвращения окисления Mn прибавляют один из восстановителей ($NH_2OH \cdot HSO_4$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, Na_2SO_3, H_2SO_3, Fe-порошок или Na_2S) в кол-ве 0,1—3% относительно взятой руды. Воздух вытесняют из сосуда при помощи N_2, перемешивают массу ~ 40 мин. и фильтруют. Р-р содержит 55 *г* $Mn(OH)_2$, 81 *г* CO_3^{2-} и $(CO_2NH_2)^{1-}$ и 566,8 *г* NH_4OH. pH р-ра 9,5. Из руды извлекают 75% присутствующего в ней Mn. Ю. Михайленко

57978 П. Способ получения железного порошка. Кузмик, Шенк (Process of production of iron powder. Kuzmick Jerome F., Schenck War

не Р.) [Alan Wood Steel Co.]. Пат. США 2759808, 21.08.56

Окислы (О) Fe (магнетит, гематит, окалина), не содержащие заметных кол-в S, P, Si, измельчают до размера — 100 меш и смешивают с беззольным коксом (К) такой же крупности и связкой — крахмалом. Сухая связка добавляется к увлажненным О в кол-ве 0,25—1 (0,5) вес.%. Из шихты готовят пористые брикеты с толщиной стенок < 50 (25) *мм*. Объем пустот в брикетах составляет 10—50 (25—50)% при уд. весе Б 3,0—3,3 *г/см*^{3}. Брикеты сушат и на воздухе при т-ре $\sim$ 540° частично декарбонизуют, удаляя с их поверхности 1—1,5% от общего кол-ва С. Затем брикеты поступают на восстановление (В), которое протекает в токе газа, содержащего (в объемн. %) H_2 > 25 (40), CO 20 и инертного газа 40. Кол-во К в исходной шихте берут в зависимости от т-ры и продолжительности В. При 1065° и длительности процесса 45—300 мин. требуется кол-во К 65—70% от теоретически необходимого для полного восстановления О; при 1090° и 30—270 мин. 76—81%; при 1120° и 20—240 мин.— 88—93%. (расчет ведут на получение CO_2). Указанные кол-ва К увеличивают на 5—10% при содержании в восстанавливающем газе 25—40% H_2. По окончании В брикеты охлаждают в той же атмосфере до т-ры < 120° и измельчают. В начальный период в процессе В участвуют как К, так и восстанавливающий газ; завершается В только за счет газообразного восстановителя. Таким образом, обеспечивается низкое содержание С (0,10—0,15%) в конечном продукте, одновременно ускоряется В и получается неспекшийся, легко измельчающийся материал. В исходную шихту может входить ⩽ 0,4% Cu, которая повышает прочность и дуктильность металла.

Л. Херсонская

57979 П. Получение металлических порошков. Эдстрём (Method of producing metal powder. Edström John Olof). Пат. США 2757078, 31.07.56

Для получения металлич. порошков, в частности порошка Fe, восстановление окислов металлов газообразными, жидкими или твердыми восстановителями проводят в диспергирующей среде (ДС). ДС состоит из одного или нескольких окислов щел.-зем. металлов либо соединений (гидроокиси, карбонаты), легко переходящих при прокалке в окисную форму. 30—50 ч. ДС (из них 5—12 ч. гидроокиси) смешивают с 70—50 ч. порошкообразной окиси металла, прибавляют 8—10% воды и из полученной массы формуют таблетки или брикеты. После сушки брикеты помещают в печь, где при 450—1200° (600—1100°) их восстанавливают CO, H_2 или H_2-содержащими газами. Жидкие или твердые восстанавливающие агенты смешивают непосредственно с шихтой или, что предпочтительно, помещают внутрь каждого брикета. Желательно, чтобы переход неокисных составляющих ДС в окисную форму завершался до начала восстановления. Для этого рекомендуется производить предварительный подогрев брикетов газами, отходящими из восстановительной зоны. Восстановленные брикеты удаляют из печи при 600—700° и сразу же погружают в воду, где происходит их быстрое разложение за счет образования гидроокисей щел. металлов. Разделение гидроокисей и металлич. порошка производят механич. или магнитными методами. Остаток ДС удаляют промыванием слабой к-той в присутствии антикоррозионного агента. Для получения металлич. порошка определенной зернистости применяют окись металла, средний размер зерен которой на 10—50% меньше заданного размера зерен металла.

Л. Херсонская

57980 П. Тройные сульфиды металла группы железа и молибдена или вольфрама и их получение. Олдерсон, Мейнард (Ternary ferrous group metal sulfides of molybdenum and tungsten and their preparation. Alderson Witty Lysle, Jr, Maynard John T.), [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2770527, 13.11.56

Новое устойчивое кристаллич. соединение типа AMS_y (А — металл группы Fe, М — Мо или W, y = 2,5—3) получают, нагревая при 500—1300° (800—1300°) смесь сульфидов металла группы Fe и W (Mo) в атмосфере инертного газа (N_2, He) или H_2S. В исходной смеси берут на 1 моль сульфида W (Mo) $\sim$ 1—2 моля сульфида металла группы Fe. В качестве исходных продуктов также могут быть использованы соответствующие металлы или их окислы, которые предварительно нагревают до 300—500° и контактируют с H_2S, превращая в сульфиды непосредственно в зоне р-ции. Для р-ции могут быть взяты следующие сульфиды и окислы: FeS, FeS_2, Fe_2S_3, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, NiO, NiS, CoO, CoS, а также MoS_2, Mo_2S_3, MoO_2, Mo_2O_3, WO_3, WO_2, WS_3, WS_2 и др. Получены соединения: $FeMoS_{2,5}$, $FeWS_3$, $NiMoS_3$, $CoMoS_3$. Пример. 8,0 вес. ч. MoS_2 и 4,4 вес. ч. FeS тщательно смешивают и нагревают в токе He до 1300°, выдерживая смесь при этой т-ре в течение 20 мин. Полученные кристаллы $FeMoS_{2,5}$ имеют серо-стальной цвет и обладают сильно выраженными ферромагнитными свойствами.

Л. Херсонская

57981 П. Селективное замещение сульфидов металлов. Мак-Голи, Шауфельбергер, Робертс (Selective replacement of metal sulfides. McGauley Patrick J., Schaufelberger Felix A., Roberts Edward S.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2755172, 17.07.56

Разработан процесс последовательного выделения цветных металлов из смешанного сульфатного р-ра, состав которого исключает возможность их разделения фракционной кристаллизацией сульфатов. Фильтрат после кислотного разложения руды, содержащий в частности сульфаты Fe, Cu, Ni, Co, Zn и Mn, обрабатывается твердым сульфидом (С) металла, более растворимым, чем С хотя бы одного из перечисленных металлов. В частности, может применяться FeS (в виде пирита или сложной сульфидной руды), осаждающий CuS, NiS, CoS и ZnS. Селективное осаждение С достигается путем подбора соответствующих величин pH р-ра. Кол-во осаждающего С должно стехиометрически соответствовать кол-ву осаждаемого металла; этим обеспечивается чистота продукта. Для выделения CuS рекомендуют р-ры с кислотностью в пределах от pH $\sim$ 2,7 до 15%-ного содержания к-ты. После отделения CuS из р-ра при pH от $\sim$ 2 до $\sim$ 5,5 осаждают CoS, при pH от $\sim$ 5 до $\sim$ 6,2 NiS и при pH от $\sim$ 6,2 до $\sim$ 7 ZnS. Процесс проводят при 121—232° и повышенном давлении. Необходимым условием является присутствие в р-ре восстанавливающего агента, препятствующего выделению элементарной S. Преимущественно применяют газы-восстановители: CO, SO_2 и другие; применение H_2 нежелательно. Для получения очень чистых сульфидов можно применять схему, по которой при данном pH FeS вводят в кол-ве, недостаточном для осаждения С соответствующего металла. Чистый С отфильтровывают и в фильтрат при том же pH снова вводят FeS в небольшом избытке против кол-ва, необходимого для осаждения остатка указанного металла. 2-й осадок С, содержащий FeS, возвращают на стадию осаждения чистого С.

Л. Херсонская

57982 П. Стабилизация ферратов. Милс, Смит (Stabilization of ferrates. Mills John R., Smith

William C.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2758090, 7.08.56

Для стабилизации (С) (придание устойчивости при комнатной т-ре в течение 3 час.) водн. р-ров ферратов (**Ф**) щел. и щел.-зем. металлов, служащих сильными окислителями, в водн. р-р **Ф** предпочтительно K_2FeO_4, вводят Na_3PO_4. Помимо Na_3PO_4, для С пригодны мета-, тетра- и нециклич. трифосфаты Na или их смеси. Максим. устойчивостью обладает 0,01 *M* K_2FeO_4. Соотношение ионов **Ф** : фосфат (**П**) может колебаться в пределах от 1 : 2 до 20 : 1. pH р-ра устанавливают в пределах 8—10 (8,95—9) с помощью буфера, в частности боратного. (Органич. буферные смеси не рекомендуются.) Оптимальные соотношения в р-ре **Ф** : **П** : борат = 1 : 1 : 1. Аналогичным образом может быть осуществлена С сухих **Ф** щел. и щел.-зем. металлов. При этом применяют те же стабилизаторы и тот же буфер; предпочтительны эквимолярные соотношения **Ф**, **П** и буфера. Л. Херсонская

57983 П. Удаление железа из растворов солей. Робертс (Treatment of salt solutions to remove iron. Roberts Carlton E.) [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2754174, 10.07.56

Для удаления Fe и микропримесей из р-ров сульфатов Zn, Ni и Cu, содержащих $\geqslant$ 0,5 *г/л* Fe^{3+}, и получения легко фильтрующихся осадков Fe к р-ру сульфата прибавляют щел. реагент (для снижения конц-ии свободной к-ты до величины $\geqslant$ 10 *г/л*) и фосфат, дающий в р-ре ионы PO_4^{3-}. Кол-во PO_4^{3-} составляет 20—95% от стехиометрически необходимого для связывания всего Fe^{3+}. Затем дополнительным введением щел. реагента из р-ра полностью осаждается Fe в виде фосфатного комплекса, с которым соосаждаются микропримеси As, Sb, Se, Te, Ge и Sn. От содержания этих элементов зависит кол-во вводимых в р-р PO_4^{3-}; в случае необходимости в р-р добавляется Fe^{3+}. Пример. Для удаления Fe и микропримесей из р-ра, содержащего $\geqslant$ 200 *г/л* $ZnSO_4$, рекомендуют брать PO_4^{3-} в кол-ве 30—90% от стехиометрически необходимого. Л. Херсонская

57984 П. Отделение пентамина кобальта. Шауфельбергер, Чикк (Cobalt pentammine separation. Schaufelberger Felix A., Czikk Alfred M.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2767054, 16.10.56

В р-р, содержащий Ni и Co, вводят по 5 молей NH_3 на каждый моль Ni и Co. В р-ре создают конц-ию SO_4^{2-}, необходимую для связывания в виде сульфатов Co^{3+} и Ni^{2+}, присутствующих в р-ре. Растворенный Co окисляют до 3-валентного состояния O_2-содержащим газом, свободным от S. К окисленному р-ру добавляют H_2SO_4, устанавливая pH $\sim$ 4. При этом из р-ра выпадает осадок Ni, практически свободный от Co. В р-ре остается устойчивый $[Co(NH_3)_5]SO_4$ и небольшое кол-во Ni^{2+}, который удаляют в виде тройного сульфата 2-валентных Co, Ni и NH_3 (до конц-ии < 1 *г/л*). С этой целью в р-р вводят Co^{2+} в кол-ве, которое обеспечивает соотношение $Co^{2+} : Ni^{2+} \geqslant 1 : 1$, предпочтительно 2,5—3,5 : 1. Пример. В р-р, содержащий соответственно 1,08 и 0,05 *мол/л* сульфатов Co и Ni, вводят $(NH_4)_2SO_4$ (до конц-ии 1,08 *мол/л*) и NH_3 (5,4 *мол/л*). Р-р окисляют при комнатной т-ре и давл. 3,5 *ати* в течение 15 мин. и затем постепенно нагревают до кипения. Далее р-р подкисляют 50%-ной H_2SO_4 до pH 2, перемешивают в течение 1 часа и отфильтровывают выпавший осадок. К фильтрату, содержащему Co и 1,75 *г/л* Ni, прибавляют р-р $Co(NH_4)_2SO_4$ (12,3 *г/л*). После кристаллизации смешанной соли конц-ия Ni в р-ре 0,3 *г/л*.

Л. Херсонская

57985 П. Отделение сульфата пентамина трехвалентного кобальта. Шауфельбергер (Cobaltic pentammine sulfate separation. Schaufelberger Felix Alfred) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2767055, 16.10.56

К р-ру Ni и Co добавляют по 5 молей NH_3 на каждый моль Ni и Co и создают конц-ию SO_4^{2-}, достаточную по крайней мере для связывания всего Co в 3-валентной, а Ni — в 2-валентной форме. Затем присутствующий в р-ре Co окисляют свободным от серы O_2-содержащим газом при комнатной т-ре. С целью отделения Ni от р-ра сульфата пентамина Co р-р осторожно подкисляют $\sim$ 50%-ной H_2SO_4 до pH $\sim$ 4. Оптимальное разделение наблюдается при pH, соответствующих 0,05—2,0% свободной H_2SO_4. Выпадающий осадок $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$, свободный от Co, отфильтровывают, а р-р дополнительно очищают от небольших кол-в Ni (до конц-ии $\sim$0,1 *г/л*). Затем к р-ру добавляют $(NH_4)_2SO_4$ в кол-ве 4,5 молей на 1 *л* и отфильтровывают осадок Ni, загрязненный Co. Пример. К р-ру, содержащему в 1 *л* 1,5 моля Co и 0,075 моля Ni, добавляют NH_3 и $(NH_4)_2SO_4$ до конц-ии 7,5 и 1,3 *мол/л* соответственно. Затем р-р окисляют O_2 в течение 1 часа при комнатной т-ре и давл. 10,5 *ати*. Р-р подкисляют до pH 4 и перемешивают в течение 1 часа. Содержание Co в р-ре 78,9 *г/л*, Ni 0,13 *г/л*. Л. Херсонская

См. также: Процессы получения монокристаллич. Ge 56572. Способ получения CuBr 56974. Способ получения безводн. N_2H_4 56977

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

57986. Некоторые особенности производства сульфата аммония — побочного продукта. Белл, Робертс (Some aspects of modern by — product sulphate of ammonia production. Bell J., Roberts R. M.), Gas World, 1957, 145, № 3798, 112—114, 116, 118 (англ.)

Ввиду сильной эрозии Pb при получении крупных кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ и ползучести Pb были проведены работы по подысканию коррозионно- и эрозионностойких материалов и покрытий для аппаратуры и стальных конструкций. Приведены также результаты разработки метода автоматич. регулирования pH, очень важного при произ-ве $(NH_4)_2SO_4$ для получения хороших кристаллов и для предупреждения коррозии. Г. Рабинович

57987. Получение удобрений из [фосфатной] руды зоны выщелачивания. Хигнетт, Сигел, Келсо, Мелин (Fertilizer from leached-zone ore. Hignett T. P., Siegel M. R., Kelso T. M., Meline R. S.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 8, 587—591 (англ.)

Описаны полузаводские опыты на установке TVA по получению сложных удобрений 14-14-14, 15-15-15, 11-22-11, 20-20-0 и др. из флоридской руды зоны выщелачивания, лежащей над пластом фосфоритов. Оптимальные результаты получены при следующих условиях: необогащенную руду (635 *кг/час*) с размером кусков < 25 *мм*, содержащую (в %): P_2O_5 15,3 или 9,9, Al_2O_3 10,6—8,3, Fe_2O_3 3,4—1,3, CaO 11,3—7,7, SiO_2 51,1—65,6, F 1,2—0,8, п. п. п. 6,8—5,9, прокаливали при 1100—1150° в течение 50 мин. во вращающейся обогреваемой газом печи (диам. 750 *мм*, длина 12 *м*); при этом улетучивалось 40—60% F. Прокаливание руды улучшало в дальнейшем фильтрование полученной при экстракции пульпы и повышало выход P_2O_5; после прокаливания при указанной т-ре переход Al_2O_3 в р-р при экстракции минимален

(55%), а при 650° — максимален (86%). Прокаленную руду измельчали до размера $< 0,85$ *мм* и разлагали при 82—93° последовательно в 3 экстракторах смесью 1—2 вес. ч. HNO_3 и 1 (0,3—1,6) вес. ч. H_2SO_4; последнюю, предпочтительно в виде 50%-ной, добавляли в 3-й экстрактор для улучшения фильтрования (образования вспомогательного фильтрующего в-ва — $CaSO_4$) и регулирования в продукте содержания водорастворимой формы P_2O_5 (в пределах 5—30%). Хорошее фильтрование зависело также от интенсивности перемешивания после добавления H_2SO_4 и содержания твердых в-в в пульпе; последнее поддерживали ≈32% рециркуляцией промывных вод с фильтра в 1-й экстрактор. Пульпу фильтровали на ленточном фильтре, снабженном полиэтиленовой тканью. Фильтрат, содержащий 9% P_2O_5, выпаривали до конц-ии 13% P_2O_5 (для уменьшения кол-ва ретура при гранулировании). Конц. фильтрат перерабатывали в удобрения на установке для аммонизации — гранулирования конструкции TVA (РЖХим, 1957, 45108). Конц. фильтрат, содержавший немного твердых в-в, подавали в аммонизатор через трубку с открытым концом, которую передвигали по длине слоя в обоих направлениях с помощью спец. приспособления. Из аммонизатора выходил хорошо гранулированный продукт, который поступал затем в гранулятор (работавший фактически вхолостую), сушилку, холодильник и т. д. Приведены производственные данные о получении удобрения 14-14-14, которое содержало также 3,2% CaO и 8,3% Al_2O_3. Полученные удобрения обладают хорошими физ. свойствами и при содержании $\geq 20\%$ P_2O_5 в водорастворимой форме хорошей агрономич. эффективностью. При экстракции $> 90\%$ содержавшегося в руде урана переходило в р-р, из которого его можно было извлечь с помощью соответствующих р-рителей. Библ. 9 назв. Е. Бруцкус

57988. **Использование метафосфата кальция для производства гранулированных удобрений. Филлипс, Янг, Льюис, Силверберг** (Utilization of calcium metaphosphate in production of granular fertilizers. Phillips A. B., Young R. D., Lewis J. S., Jr, Silverberg Julius), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 11, 839—844 (англ.)

Разработан способ повышения растворимости в воде $Ca(PO_3)_2$, получаемого (пока только на з-де TVA) р-цией природного фосфата с P_2O_5 при высокой т-ре и содержащего ~65% P_2O_5, главным образом в цитратнорастворимой форме. В присутствии минер. к-ты $Ca(PO_3)_2$ гидратируется в 1-й половине аммонизатора TVA, а во 2-й половине продукт гидратации, представляющий собой комплексное соединение, промежуточное между мета- и ортофосфатом, аммонизируется р-ром $NH_3 + NH_4NO_3$ (I). При аммонизации можно добавлять KCl. На установке TVA (РЖХим, 1957, 45108) производительностью (нетто) ~1 *т/час* из $Ca(PO_3)_2$, р-ра I, $(NH_4)_2SO_4$, KCl и H_2SO_4 были получены удобрения 13-13-13, 9-18-18, 11-22-11, 7—28-14 6-24-24, а из $Ca(PO_3)_2$ с добавлением простого суперфосфата (или H_3PO_4 или фосфоритной муки) и прочих компонентов — удобрения 12-12-12, 5-20-20, 6-24-12, 8-16-16, 6-24-24 и 0-23-23. Продукты содержали 20—40% P_2O_5 в водорастворимой форме. Эффективное гранулирование достигалось при сравнительно низкой влажности, вследствие потребления воды на гидратацию $Ca(PO_3)_2$, получались необычно сухие прочные гранулы с очень хорошими физ. свойствами. Недостатком процесса является относительно большой расход к-ты на связывание NH_3; продукт гидратации не удалось аммонизировать до степени, превышающей способность применяемой при гидратации к-ты связывать NH_3. Библ. 10 назв. Е. Бруцкус

57989. **Приготовление смеси азотно-фосфорного удобрения из фосфатной руды. Чжан Чжэнь-ван,** Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 519—521 (кит.)

57990. **Дозирование компонентов [смешанного] удобрения. Трайсбок** (Proportioning fertilizer ingredients. Tricebock Donald J.), Agric. Chemicals, 1957, **12**, № 4, 71, 103—104 (англ.)

Рассматривается вопрос о дозировании жидких и твердых материалов в произ-ве смешанных удобрений. Приведены схемы автоматич. регулирования соотношений компонентов. Е. Бруцкус

57991. **Жидкие смешанные удобрения. Достижения и проблемы. Слак** (Liquid mixed fertilizers. Progress and problems. Slack A. V.), Commerc. Fertilizer, 1957, **95**, № 2, 28—29, 33, 35—37, 39—40 (англ.)

В США число установок, вырабатывающих жидкие смешанные удобрения (ЖСУ), возросло с 72 в 1955 г. до 166 в 1957 г. Их общая продукция за последнее время резко увеличилась. Недостатком ЖСУ, тормозящим развитие произ-ва ЖСУ, является кристаллизация солей: если т-ра кристаллизации $< 0°$, многие сорта, содержащие $N + P_2O_5 + K_2O > 32\%$, невозможно получать. Для предупреждения кристаллизации солей из конц. ЖСУ следует: 1) применять ЖСУ в течение периода времени, недостаточного для охлаждения и кристаллизации; 2) применять р-ры, способные переохлаждаться, напр. такие, из которых сначала кристаллизуется NH_4-фосфат; 3) применять замедлители кристаллизации, в качестве которых в Tennessee Valley Authority испытывали гидрофильные коллоиды (агар, декстрин, крахмал и др.), поверхностноактивные в-ва, красители и ионы металлов. Наиболее эффективными оказались ионы Cr, Fe и Al. Применение в ЖСУ экстракционной H_3PO_4, содержащей Fe и Al, дает лучшие результаты по сравнению с термич. H_3PO_4. Для получения более конц. ЖСУ следует применять мочевину (вместо NH_4NO_3), пирофосфаты или метафосфаты; рекомендуется также применение ЖСУ, не содержащих K, и внесение последнего в почву отдельно в твердом состоянии. Рассматриваются вопросы: стоимости сырья и продукции, коррозии оборудования, проектирования установок, смешения ЖСУ с пестицидами и микроэлементами, внесения удобрений в почву и их агрономич. эффективности. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

57992 П. **Получение сульфата аммония. Костолов** (Ammonium sulfate production. Costolow John J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2782097, 19.02.57

Для предупреждения осаждения кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ на поверхностях в непрерывно действующем кристаллизаторе при выпаривании или охлаждении конц-ию р-ра поддерживают такой, чтобы р-р находился в метастабильной области, в которой новые зародыши не образуются, а происходит только рост тех зародышей, которые вносятся с р-ром. Для расширения метастабильной области к р-ру добавляют растворимую соль Al (предпочтительно), Fe или Cr, поддерживая конц-ию соли в р-ре 0,005—0,1 (0,04—0,05) вес.%. В приведенной схеме к маточному р-ру, отводимому из кристаллизатора сверху, добавляют воду и H_2SO_4, а затем NH_3 (несколько меньше стехиометрич. кол-ва). Маточный р-р подается насосом (причем кристаллы измельчаются) в вакуум-испаритель, работающий при 60—71° (66°), давл. 100—150 *мм* рт. ст. абс.; отсюда конц. р-р с зародышами стекает в расположенный ниже кристаллизатор, где при pH 2—3 поддерживается в метастабильной области добавлением алюминиевой или другой соли. Выросшие кристаллы отводятся из кристаллизатора (снизу) в центрифугу. Добавки не изменяют ни размеров, ни

формы кристаллов, а только предупреждают образование новых зародышей. Г. Рабинович

57993 П. **Способ повышения содержания P_2O_5 в фосфорите, содержащем карбонат кальция, и получение суперфосфата из обогащенного продукта** (Procédé d'enrichissement en P_2O_5 d'une roche phosphatique contenant du carbonate de calcium et de production de superphosphate à partir du produit enrichi) [L'Etat d'Israel]. Франц. пат. 1130549, 6.02.57

Фосфорит (Ф), содержащий $CaCO_3$, обрабатывают разб. HCl (к-та) в кол-ве, эквивалентном содержанию $CaCO_3$. Обогащенный Ф отделяют от р-ра $CaCl_2$ и смешивают последний с необходимым кол-вом H_2SO_4 для регенерации HCl (к-та), которую после отделения гипса возвращают в цикл. Обогащенный Ф разлагают H_2SO_4 известными способами. Пример. 1 *т* измельченного Ф, содержащего 26% P_2O_5 и 20% $CaCO_3$, смешивают с достаточным кол-вом воды для образования суспензии. В другом реакторе к разб. р-ру 222 *кг* $CaCl_2$ добавляют 190 *кг* конц. H_2SO_4 и отфильтровывают выпавший гипс; фильтрат направляют в 1-й реактор на растворение $CaCO_3$, содержащегося в Ф, и отделяют обогащенный Ф. Последний содержит 32% P_2O_5; выход ~95%. Е. Бруцкус

57994 П. **Производство удобрений. Пирс, Мортенсон** (Plant food manufacture. Pearce Thomas J., Mortenson Everett N.) [Swift & Co.]. Пат. США 2755176, 17.07.56

При получении смешанных удобрений для уменьшения потерь NH_3 с выделяющимися парами H_2O и предотвращения ретроградации P_2O_5 из-за чрезмерного повышения т-ры р-цию минер. к-ты (H_2SO_4 или H_3PO_4) с NH_3 или аммонизирующим р-ром (в кол-ве ~70% стехиометрич.) проводят предварительно в относительно небольшом Т-образном смесителе; в последний реагенты поступают через пластинки (с 2—6 отверстиями), обеспечивающие перепад давл. 0,14—1 *ат*. Выходящие из смесителя р-р и пары H_2O по трубе с перегородками при скорости 150 *м/сек* поступают тангенциально в сепаратор, где при давл. 0,14—0,35 *ати* пары отделяются от р-ра. Далее р-р направляется в смеситель для окончательной нейтрализации к-ты и смешения с остальными компонентами смешанного удобрения. Приведена схема. Е. Бруцкус

57995 П. **Сложные удобрения и способ их получения. Бриджер, Бойлан** (Fertilizer compositions and method of preparation thereof. Bridger Grover L., Boylan David R.) [Iowa State College Research Foundation, Inc.]. Пат. США 2782113, 19.02.57

Природный фосфат (ПФ) (100 вес. ч.) смешивают с лангбейнитом $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (120 вес. ч., предпочтительно $\geqslant$180 ч.). Можно также смешать ПФ с $MgSO_4$ или со смесью $MgSO_4 + K_2SO_4$ в соотношениях, отвечающих на приложенной к пат. диаграмме 3-компонентной системы ПФ — $MgSO_4$—K_2SO_4 высокому содержанию лимоннорастворимой P_2O_5 в продукте. Смесь нагревают до полного расплавления (1100—1370°), а затем расплав быстро охлаждают, предпочтительно в насыщ. р-ре лангбейнита, причем получается гранулированное удобрение с высоким содержанием P_2O_5 в лимоннорастворимой форме. Пример. После сплавления 100 ч. ПФ (32% P_2O_5) со 187 ч. лангбейнита при 1200°, охлаждения расплава в р-ре и сушки получен продукт, содержащий (в %): P_2O_5 общей 13,8, P_2O_5 лимоннорастворимой 13,3, K_2O 13, MgO 11,5, F 1,6. Е. Бруцкус

57996 П. **Способ получения гранулированных удобрений, содержащих мочевину, и удобрения, полученные по этому способу. Гардинье** (Procédé pour la fabrication d'engrais granulés contenant de l'urée et engrais obtenus selon ce procédé. Gardinier Jean-Paul) [Lucien-Albert-Eugène Gardinier]. Франц. пат. 1137045, 22.05.57

Для предупреждения образования токсичного для растений биурета из мочевины при действии тепла, выделяющегося при р-циях, происходящих при гранулировании удобрения, напр. состава 10-10-20, 15-5-20, 5-10-10, 8-8-15, 8-16-16, 10-10-10 и т. д., получают смешением мочевины с компонентами, имеющими основную р-цию, напр., с томасшлаком, $CaCN_2$, Al-Ca-фосфатом, природным фосфатом, NH_3 и его р-рами. Р-ция смеси должна быть основной, по крайней мере при повышенной т-ре, которая не должна превышать 125—128°. Можно применять двойной или простой суперфосфат, принимая меры предосторожности для предупреждения ретроградации P_2O_5. При смешении можно добавить удобрения, имеющие нейтр. р-цию и микроэлементы. По окончании гранулирования удобрения быстро охлаждают. Г. Рабинович

57997 П. **Улучшенное удобрение на основе мочевины. Гардинье** (Engrais perfectionné à base d'urée. Gardinier Jean-Paul) [Lucien-Albert-Eugène Gardinier]. Франц. пат. 1137044, 22.05.57

Патентуются смешанные удобрения, напр. состава 10-10-20, 8-8-15, 15-5-10 и т. д., обладающие основными свойствами и содержащие: большую часть N в виде соединений мочевины, остальное — $CaCN_2$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ (но не аммиачный N); большую часть P_2O_5 в виде смеси (в любом соотношении) томасшлака и Al-Ca-фосфата («фоспаля»), остальное кол-во в форме других Р-удобрений. При смешении можно добавить соль К и микроэлементы. Удобрения можно гранулировать. Г. Рабинович

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

См: Галофосфатные фосфоры, активированные церием 56531

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

См.: Металлич. катализаторы в пром-сти 56794. Способ получения зернистого геля SiO_2 58760

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

57998. **Последние достижения в области производства сухих элементов. Кабуки** (Kabuki Saburo), Дэнки цусин гаккай дзасси, J. Inst. Electr. Commun. Engrs Japan, 1957, 40, № 7, 842—847 (японск.)

Обзор. Библ. 16 назв. М. Мельникова

57999. **Изучение электролитов гальванических элементов. Часть 10. Влияние крахмала на электродный потенциал цинка в сухих элементах. Такахаси, Сасаки** (Takahashi T., Sasaki K.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 5, 277—280, E59—E60 (японск.; рез. англ.)

Влияние крахмала (К) на работу гальванич. сухих элементов типа Лекланше определялось путем измерения электродного потенциала (П) Zn в электролите, содержащем различные кол-ва NH_4Cl и $ZnCl_2$, до

и после введения в него р-ра картофельного К при 25°. Установлено, что на постоянство П после введения К не влияет ни т-ра (в интервале 60—90°), ни время (10—45 мин.). Установлено далее, что добавление К к электролиту сдвигает П в отрицательную сторону. При постоянной конц-ии $ZnCl_2$ и К П уменьшается при увеличении конц-ии NH_4Cl. При постоянной конц-ии NH_4Cl П растет с увеличением конц-ии $ZnCl_2$. Если конц-ия $ZnCl_2 < 5{,}907$ *М*, при достаточно высокой конц-ии NH_4Cl добавление К не вызывает изменения П. Значительное изменение П, которое наблюдается при добавлении К в электролит с большим содержанием как NH_4Cl, так и $ZnCl_2$, авторы объясняют тем, что гидратированные или хлорнесущие ионы Zn могут образовывать с К комплексные соединения с невысоким координационным числом. Попытки использования явления светопоглощения для установления координационной связи ионов Zn с К не увенчались успехом ввиду того, что приготовленный авторами водн. р-р К поглощал УФ-лучи. Часть 9 см. РЖХим, 1958, 49533. В. Левинсон

58000. **Сухие ртутные батареи. Амано,** Эрэкуторониксу, 1957, 2, № 5, 638—640 (японск.)

58001. **Образование газов в сухих батареях. И Эр, Ао То, У И-хуа, Ай Кэ,** Чжунго цингун-е, 1958, № 1, 24—28 (кит.)

58002. **Анодирование свинца и свинцовых сплавов в серной кислоте. Бербанк** (Anodization of lead and lead alloys in sulfuric acid. Burbank Jeanne), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 12, 693—701 (англ.)

С целью изучения условий коррозии решеток положительных электродов Pb-аккумулятора, лимитирующей его срок службы, исследовалась коррозия Pb и сплавов Pb, содержащих **Ca, Sb и Sn соответственно** 0—0,15, 0—12 и 0—4,5 вес.%, а также саморазряд пленок PbO_2, образующихся на поверхности Pb и его сплавов при анодной поляризации в р-ре H_2SO_4 (уд. в. 1,210). Помимо этого, было проведено рентгенографич., электронографич. и металлографич. исследование сплавов и продуктов их коррозии. Саморазряд изучался по кривым спада потенциала образцов, предварительно поляризовавшихся анодно в р-ре H_2SO_4. Установлено, что слой PbO_2, соприкасающийся с поверхностью металла, представляет собой смесь двух полиморфных форм PbO_2, а на поверхности соприкосновения с р-ром — обычную тетрагональную PbO_2. Данные по разряду этих двуокисей показывают, что β-PO_2 разряжается более быстро, чем α-PO_2. Потенциал разряжающейся поверхности зависит как от относительной скорости разряда, так и от физ. структуры слоев двуокиси. Последняя, в свою очередь, определяется в некоторой степени микроструктурой металла. Микроисследование обнаружило сильную межкристаллитную коррозию, интенсивность которой возрастала по мере увеличения содержания в сплаве Sb. Склонность к межкристаллитной коррозии объясняется ликвацией Sb по границам кристаллитов. Добавка Sn приводила к повышению коррозионной стойкости сплава. С помощью диаграммы потенциал — pH рассмотрены условия равновесия различных форм PbO_2 с $PbSO_4$ в р-рах H_2SO_4. П. Луковцев

58003. **Металлокерамические свинцовые аноды с добавками кобальта и серебра. Кирьяков Г. З., Дунаев Ю. Д.,** КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 2 (12), 32—38 (рез. каз.)

Путем испытания в 2 н. H_2SO_4 при $D = 500$ *а/м*² исследовалась коррозионная стойкость Pb-анодов, изготовленных методами порошковой металлургии, а также влияние Co и Ag, вводимых в состав анода, на коррозию. Аноды помещались в последовательно соединенные электролизеры, в каждом из которых находилось 2 Al-катода, спустя каждые 240 час. электролиза (50 *а-ч*) ток выключался и определялось изменение веса анода. Аноды из Pb, изготовленные методом порошковой металлургии, обладают значительно более низкой коррозионной стойкостью, чем литые Pb-аноды. Добавка 1% Ag или Co заметно увеличивает стойкость металлокерамич. анодов. Благодаря развитой поверхности такие аноды могут с успехом применяться в качестве положительных пластин Pb-аккумуляторов. В. Левинсон

58004. **Контроль качества свинцовых аккумуляторов. Такахаси,** Хёдзюнка, Standardization, 1957, 10, № 7, 488—491 (японск.)

58005. **Серебряно-цинковые батареи в качестве первичных источников энергии в беспилотной авиации. Эйбрахамсон** (Silver-zinc batteries as source primary electric power for pilotless aircraft. Abrahamson Lyal T.), Applic. and Ind., 1957, № 33, 297—300 (англ.)

Рассмотрены условия применения Ag-Zn-аккумуляторов (А) в беспилотной авиации. Срок службы А можно в 3—4 раза увеличить хранением их в разряженном состоянии при низкой т-ре от —1 до —7°. Заменой воздуха в А на азот можно увеличить сохранность А на 50% и более. Вредного влияния высоты на напряжение и емкость А можно избежать, применяя спец. клапаны. При работе А в умеренных т-рах (16—49°) желательно проводить предварительный разряд (20—25% емкости), благодаря которому напряжение во время остальной части разряда остается в пределах ±6%. А можно считать пригодными до тех пор, пока их зарядная емкость не снизилась не более чем на 35% от первоначальной. В. Левинсон

58006. **Особые свойства гальванического элемента. Кубеш, Луняк** (Zvláštní vlastnosti galvanického článku. Kubeš Jaroslav, Luňák Oldřich), Sdělovací techn., 1956, **4**, № 3, 80—82 (чешск.)

Рассмотрены случаи применения гальванич. элемента в качестве источника тока, сопротивления и конденсатора. И. Елинек

58807. **Основные направления развития техники производства хлора. Переработка электролитических щелоков. Файнштейн С. Я., Хаин П. Г., Круглый С. М., Симон А. Г.,** Хим. пром-сть, 1958, № 1, 57—64

Обзор. Библ. 36 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 1924. М. Мельникова

58008. **Характеристики диафрагм и теоретический анализ электролизеров вертикального типа для производства хлора. Мацуно** (Matsuno Takeo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 8, 951—954 (японск.)

58009. **Электролитическое производство хлора из соляной кислоты.—** (Electrolytic production of chlorine from hydrochloric acid.—), Industr. Chemist, 1957, 33, № 349, 623—625 (англ.)

Описана технологич. схема произ-ва хлора из HCl и приведена технич. характеристика электролизера фильтр-прессного типа. Электролизер с биполярными электродами из графитовых плит состоит из 36 ячеек. Катодное и анодное пространства разделены кислотостойкой диафрагмой. Для уменьшения износа графитового электрода в процессе работы в анодное пространство вводится графитовый порошок, на котором частично происходит разряд ионов хлора. Благодаря этому графитовая плита служит в течение нескольких лет. Питание ванны производится 33%-ной HCl. Из катодного пространства вытекает обедненная 18%-ная HCl, которая донасыщается в скруббере газообразным HCl. Электролизер рассчитан на нагрузку

1000 *а* и напряжение 83 *в* ($D = 665$ *а/м²*, напряжение на одну ячейку 2,3 *в*). В. Ельцов

58010. Скорость уменьшения количества водорода, содержащегося в хлоргазе при фотосинтезе соляной кислоты. Перуджини (Velocità di eliminazione per fotosintesi ad acido cloridrico dell'idrogeno contenuto nel gas cloro. Perugini Giancarlo), Chimica e industria, 1958, **40**, № 2, 112—115 (итал.; рез., англ., нем., франц.)

При обычном газометрич. анализе проб хлоргаза, полученного электролитич. методом и содержащего небольшие кол-ва водорода (1,9—3,25%), были получены ошибочные результаты. Это объясняется уменьшением кол-ва водорода вследствие фотохим. р-ции: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. Приведены данные о скорости уменьшения (СУ) водорода в различных газовых смесях (1,9% H_2 с воздухом (до 10%) и без него) при освещении их искусств. светом различной интенсивности. СУ обычно пропорциональна квадратному корню из интенсивности света. Из резюме автора

58011. Электролиз раствора поваренной соли с применением ртутного катода. Пин Чэн-фан, Хуасюэ шицзе, 1957, № 10, 458—460 (кит.)

58012. График для определения плотности хлоргаза, насыщенного парами воды, в зависимости от температуры.— (Density of saturated chlorine gas.—), Tappi, 1957, **40**, № 10, A173 (англ.)

58013. График для определения растворимости хлора в воде при состоянии равновесия в зависимости от температуры.— (Equilibrium solubility of chlorine in water.—), Tappi, 1957, **40**, № 10, A174 (англ.)

58014. График для определения теплоты испарения жидкого хлора в зависимости от температуры.— (Heat of vaporization of liquid chlorine.—), Tappi, 1957, 40, № 10, A175 (англ.)

58015. График для определения вязкости жидкого хлора в зависимости от температуры.— (Viscosity of liquid chlorine.—), Tappi, 1957, **40**, № 10, A177 (англ.)

58016. Получение металлического натрия из амальгамы натрия. Окада, Йосидзава, Ватанабэ, Токуда (Okada Shinzo, Yoshizawa Shiro, Watanabe Nobuatu, Tokuda Shingo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 6, 666—670 (японск.)

58017. Влияние основного материала на качество гальванических покрытий. Рот (Einfluß der Grundmaterials auf die Qualität galvanischer Niederschläge. Roth E.), Blech, 1958, **5**, № 2, 62—66 (нем.)

Обзорная статья по исследованиям влияния структуры и свойств поверхностного слоя металла на качество гальванич. покрытий. Библ. 8 назв. В. Кащеев

58018. Понятие поверхности в гальванотехнике. Часть I. Нозе (Der Begriff der Fläche in der Galvanotechnik. Teil I. Nohse Walter), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, **48**, № 8, 333—339 (нем.)

Рассматриваются ф-лы для определения толщины покрытий и обсуждается неопределенность понятия поверхности в гальванотехнике. З. Соловьева

58019. Обдувка абразивными жидкостями для очистки и отделки металлов. Берман (Abrasive wet blasting for cleaning and finishing metals. Burman Alan R.), Plating, 1958, **45**, № 1, 45—48 (англ.)

Рассматривается применение процесса обдувания металлич. поверхностей перед осаждением различных покрытий и для отделки металлов и экономич. показатели процесса. З. Соловьева

58020. Обезжиривание и очистка металлов органическими растворителями. Поллак (Entfettung und Reinigung von Metallen durch organische Lösungsmittel. Pollack A.), Beiztechnik, 1957, **6**, № 4, 37—40 (нем.)

Обзорная статья по обезжириванию и очистке металлич. изделий (в основном из легких и цветных металлов). Описана применяемая аппаратура и приведены режимы работы. М. Мельникова

58021. Травление фосфорной кислотой и регенерация ее с помощью ионообменных смол. Мицунага, Сэмпаку, 1957, **30**, № 11, 1112—1116 (японск.)

Исследованы 3 способа регенерации H_3PO_4: электролитич., хим. (с применением окислителей) и метод с применением ионообменных смол. Описана установка, применяемая для последнего метода. М. Гусев

58022. Нанесение на алюминий покрытий, обладающих хорошей сцепляемостью. Уитерс, Ритт (Firm adherent plating for aluminum. Withers J. C., Ritt P. E.), Metal Finish., 1958, **56**, № 1, 53—54, 57 (англ.)

Испытан ряд методов подготовки поверхности Al перед осаждением металлич. покрытий, обеспечивающих высокую сцепляемость. Цинкатный метод, дополненный травлением в HF перед осаждением Zn, дает лучшие результаты, чем обычный, но не удовлетворяет требованиям постоянной высокой сцепляемости. Метод нанесения Ni на Al, который предварительно травится в р-ре, состоящем из трихлоруксусной к-ты, декстрина и H_2O, дает лучшие результаты, чем цинкатный, но не во всех случаях обеспечивает высокую сцепляемость и дорог из-за ванны травления. Наилучшим способом является следующий способ подготовки: 1) травление в 10%-ной HF в течение 10—15 сек., 2) травление в р-ре HF (50%) + + $MgSO_4$ (9—10 *г/л*) в течение 10—80 сек.; 3) электроосаждение Ni из сернокислого электролита при $D_k = 1{,}5$ *а/дм²* в течение 10 мин. (2,5—12,5 μ); 4) термич. обработка при т-ре 470—565° в течение 5 мин. Т-ра обработки зависит от состава Al-сплава. При термич. обработке образуется сплав Al-Ni и отдельные участки Ni, на которые можно наносить любое металлич. покрытие. Образующаяся при термич. обработке на воздухе окисная пленка снимается при анодной обработке в 25%-ном р-ре H_2SO_4, а если обработка осуществляется в инертной атмосфере, то достаточно погружения на несколько секунд в 25%-ный р-р H_2SO_4. При строгом контроле времени травления в HF для каждого Al-сплава хорошая сцепляемость получается и без термич. обработки. З. Соловьева

58023. Химическая полировка латунных изделий. Ловаши (Sárgaréztárgyak kémiai polírozása. Lovasi József), Gép, 1957, **9**, № 2, 78—79 (венг.)

58024. Промышленные методы химического глянцевания алюминия. Брейс (Méthodes industrielles de brillantage chimique de l'aluminium. Brace A. W.), Galvano, 1957, **26**, № 241, 40—43, 46—50 (франц.)

Для хим. глянцевания (Г) применяют два типа р-ров: а) смеси на основе H_3PO_4 с добавками H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH (приведены примеры). Г длится 3—5 мин. при т-ре 100°. Изучено влияние т-ры и длительности обработки в различных р-рах на потерю веса образца. HNO_3 способствует образованию защитной пленки. Определены оптимальные режимы Г, допустимый предел накопления Al в р-ре, методы регенерации р-ров. Требуется периодич. пополнение потерь HNO_3, CH_3COOH и H_2O. б) Смеси на основе HNO_3 и NH_4HF_2. Продолжительность Г 15—30 сек. при 50—70°. Смеси типа б) позволяют использовать менее чистый Al, чем смеси а), но их сглаживающее действие слабее и требуется механич. полировка. Хим. Г в фосфорнокислых р-рах придает большую отражательную способность чем электроглянцевание

и анодирование. Анодирование после хим. Г лишь немного снижает отражательную способность чистого Al (99,99%), но значительно влияет на менее чистые образцы (99,8—99,5%). Описаны установки для хим. Г. Обсуждены методы испытания глянцованной и анодированной поверхности на толщину пленки, отражательную способность (блеск), износо- и коррозионную стойкость. В. Машовец

58025. **Защитные свойства анодных окисных пленок на алюминии и его сплавах и методы их испытаний. Видерхольт** (Die Schutzwirkung anodischer Schichten auf Aluminium und Aluminiumlegierungen und Verfahren zu ihrer Prüfung. Wiederholt W.), Aluminium (BRD), 1958, 34, № 1, 21—29 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзорная статья. Описаны методы определения толщины и плотности окисных пленок, влияния последующей обработки (наполнения и окрашивания) на защитные свойства пленок и методы испытания защитных свойств пленок. Библ. 9 назв. М. Мельникова

58026. **Анодирование алюминия. Гро** (Anodização do aluminio. Groh Ronoel H. E.), Rev. brasil. quim., 1957, 44, № 262, 273—274, 276 (порт.)

58027. **Влияние температуры на анодную пассивацию свинца. Маэда** (Effect of temperature on the anodic passivation of lead. Maeda M.), Acta metallurgica, 1958, 6, № 1, 66—67 (англ.)

Показано, что при анодировании в 0,1 н. р-ре Na_2SO_4, при 50° пассивация Pb затруднена, так как потенциал начинает разблагораживаться, не приобретая значения, при котором образуется защитная пленка PbO_2. Основываясь на полученных данных по анодному поведению Pb в 0,05 н. р-ре Na_2SO_4 и электрич. проводимости пленки $PbSO_4$ в интервале т-р 0—50°, автор это явление объясняет тем, что с увеличением т-ры аморфная пленка $PbSO_4$, обладающая ионной проводимостью, начинает кристаллизоваться. Этот процесс сопровождается значительным сжатием пленки и образованием в ней трещин, могущих доходить до металла. Результатом является падение потенциала и растворение Pb через микропоры в пленке $PbSO_4$. Отмечается, что анодная пассивация Pb может быть получена только в температурном интервале, в котором отсутствует кристаллизация аморфной пленки $PbSO_4$. П. С.

58028. **Золочение в бесцианистом электролите. Кузнецова З. Н.**, Мед. пром-сть, СССР, 1958, № 2, 46—48

Состав электролита (в *г/л*): Au 10; $K_4[Fe(CN)_6]$ 60; K_2CO_3 40; т-ра 30—40°, $D_k = 0{,}1$ *а/дм²*; аноды — Au. РС электролита хорошая. Убыль золота из р-ра в результате осаждения его на катоде на 40—50% компенсируется растворением анодов. Описаны методы приготовления и корректирования электролита. М. Мельникова

58029. **Золочение. Окадзаки**, Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзё памфурэтто, 1957, № 36, 19—22 (японск.)

58030. **Нормирование расхода анодного и азотнокислого серебра при гальваническом серебрении металлических деталей. Наймарк З. М.**, Радиотехн. произ-во, 1957, № 12, 52—53

Приведена методика и ф-лы для расчета норм расхода анодного Ag и $AgNO_3$ при серебрении металлич. деталей. М. Мельникова

58031. **Обработка деталей перед серебрением. Уэйн** (La sensibilisation en argentage. Wein Samuel), Galvano, 1958, 27, № 252, 37—42 (франц.)

Рассматриваются способы обработки перед хим. серебрением стеклянных, керамич., пластич. и т. п. поверхностей с целью повышения сцепляемости, большей равномерности и уменьшения продолжительности образования Ag-слоя, приводятся составы р-ров и условия обработки. З. Соловьева

58032. **Техника родирования. Бенем, Уорик** (Rhodium plating techniques. Benham R. R., Warwick I. J.), Brit. Communs and Electronics, 1958, 5, № 4, 266—269 (англ.)

Обзорная статья. Рассмотрены свойства и области применения Rh-покрытий. М. Мельникова

58033. **Электролитическое меднение из аммиачного электролита для целей местной защиты поверхности стальных изделий в процессе цементации. Марченко Н. А.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 2, 248—255

Для защиты поверхности от науглероживания в процессе цементации рекомендуется электролит состава (в *г/л*): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 90—80; $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 15—20; $(NH_4)_2SO_4$ 80; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 80; NH_4OH (15%-ный) 180 *мл/л*, т-ра комнатная, $D_k = 2$—3 *а/дм²*; аноды — Cu и Ni, $BT_k = 90$—95%. Добавка $NiSO_4$ резко уменьшает пористость Cu-осадков и улучшает их структуру. М. Мельникова

58034. **Блестящее меднение из цианистого электролита при наложении переменного тока на постоянный. Томоно**, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 3, 17—21 (японск.)

58035. **Блестящее меднение из цианистого электролита. Фукадзава**, Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзё памфурэтто, 1957, № 39, 23—25 (японск.)

58036. **Блестящее меднение из цианистых электролитов. Сато**, Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзё памфурэтто, 1957, № 43, 35—36 (японск.)

58037. **Добавление порошка из бобовых жмыхов для уменьшения образования паров кислоты при электролитическом рафинировании меди. Хоу Хуэйфэн**, Юсэ цзиньшу, 1957, № 8, 57 (кит.)

Порошок из бобовых жмыхов просевают через сито (60 меш) и посыпают им поверхность электролита (0,4 *кг/м²*). Порошок добавляют через 40—50 час. При этом на поверхности электролита образуется защитный слой, уменьшающий испарение к-ты. Время рафинировки Cu из этого электролита сокращается на 14% по сравнению с электролитом с добавками р-ра мыльного корня. Стоимость порошка довольно низкая. В. Т.

58038. **Экспериментальное изучение быстрого метода очистки электролита для рафинировки меди и извлечение никеля при помощи сернокислого аммония. Цао Го-чэнь, Шан Цзэ-чжун, Юань Син-и**, Юсэ цзиньшу, 1957, № 12, 54—58 (кит.)

Использование $(NH_4)_2SO_4$ и $SnSO_4$ для очистки электролита имеет ряд преимуществ: простота и скорость процесса; малые габариты и простота оборудования, высокий процент извлечения Ni и H_2SO_4. В случае высокой конц-ии Ni в р-ре лучше применять $(NH_4)_2SO_4$; в случае низкой конц-ии Ni и высокой конц-ии As и Sb — лучше использовать $SnSO_4$. В. Т.

58039. **Влияние старения на катодный процесс в цинкатных электролитах. Флёров В. Н.**, Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 56—61

Изучено влияние ряда факторов на процесс образования губчатого осадка (ГО) Zn при низких плотностях тока в цинкатных электролитах (ЦЭ). Установлено, что склонность ЦЭ к образованию ГО зависит от природы соединения Zn, применяемого для изготовления р-ра, и способа приготовления ЦЭ. При растворении в щелочи аморфной $Zn(OH)_2$ образование ГО незначительно, а в ЦЭ на основе ромбич. $Zn(OH)_2$ или $ZnSO_4$ образуется обильный ГО. Старение ненасыщ. ЦЭ устраняет образование ГО, тогда как в пересыщ. ЦЭ старение не устраняет образования ГО. Высказы-

вается мнение, что образование ГО вызывается колл. частицами ZnO, присутствующими в р-ре.

З. Соловьева

58040. Новый электролитный завод Азарко в Корпус Кристи, Техас. Джефсон, Аллен (Asarco's new electrolytic plant at Corpus Christi Texas. Jephson A. C., Allen R. E.), J. Metals, 1957, 9, № 10, Sec. 1, 1381—1384 (англ.)

В 1953 г. American Smelting and Ref. Co. в Корпус Кристи (Техас) был пущен новый Zn-электролитный з-д производительностью 80—90 *кг* катодного Zn в сутки, предназначенный для переработки фьюминг-возгонов з-дов Азарко в Эль-Пасо (Техас) и Чихуахуа (Мексика). Возгоны высушиваются в трубчатой печи, измельчаются в шаровой мельнице и подвергаются 2-ступенчатому периодич. кислому выщелачиванию (В) отработанным электролитом. На 1-й ступени В начальная кислотность составляет 155 *г/л*, конечная 5—6 *г/л*. Для окисления Fe^{2+} при В вводят MnO_2. После 2-часового В определяют кислотность р-ра и постепенно вводят возгоны, нейтрализуя р-р до нужного pH, на что требуется 1—2 часа (2-я ступень). Пульпа после В направляется на фильтры Бурта. Кек с фильтров после промывки и сушки отправляется на Pb-плавильный з-д, а отфильтрованный р-р подвергается 2-стадийной очистке (О). На 1-й стадии в основном проводят О от Ge, понижая его содержание до 0,2 *мг/л*. Для этого нагревают р-р до 90°, доводят кислотность до 2 *г/л* и вводят кеки с фильтр-прессов от 2-й стадии О и частично с 1-й, а затем постепенно (в течение 4 час.) вводят Zn-пыль. Считают, что для удаления Ge требуется pH 4—5. После 1-й стадии О р-р фильтруется на фильтр-прессе и затем подвергается 2-й стадии О при начальном значении pH 4. В р-р вводят $CuSO_4$ и Al_2O_3, а затем Zn-пыль; очищ. р-р (pH 4—5 и т-ра 70°), содержащий (в *г/л*): Zn 170, Ge <0,006, Co 0,1, Fe 10, подвергается после охлаждения электролизу. В качестве добавок в электролит непрерывно вводят крезиловую к-ту, $NaSiO_3$ и гуммиарабик. Периодически добавляют $SrCO_3$ для предотвращения попадания Pb в катодный Zn. ВТ$_k$ Zn 88,6%. Переплавленный катодный Zn содержит (в %): Pb 0,0013, Cd 0,0005, Cu 0,0003, Fe 0,0007, Zn (по разности) 99,9972.

Н. П.

58041. Электролиты на основе аминокислот для кадмирования ультравысокопрочной стали. Вланнес, Страус, Браун (Amino acid cadmium plating solutions for ultra high strength steel. Vlannes P. N., Strauss S. W., Brown B. F.), Electroplat. and Metal Finish., 1958, 11, № 3, 85—87 (англ.)

При кадмировании в кислых и цианистых электролитах высокопрочная сталь наводороживается, что снижает ее механич. свойства. С целью замены этих электролитов были исследованы электролиты, содержание алифатич. аминокислоты. Установлено, что наилучшими являются ванны состава (в *г/л*): I $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 305, глицин 170 и II $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 465, α-амино-*н*-масляная к-та 190.

М. Мельникова

58042. Получение твердых никелевых покрытий из щавелевокислых электролитов. Ляхович Е. Ф., Приборостроение, 1958, № 2, 19—21

Состав электролита (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 140, $(NH_4)_2C_2H_4$ 300; pH 7,5—8; D_k 10 *а/дм²* т-ра 75—80°. Скорость осаждения Ni 50—60 *μ/час*; твердость Ni-осадков 550—650 *кг/мм²*. Покрытия светлые, блестящие. Поры осадка имеют характер сетки трещин. При термообработке в муфельных печах (200°) твердость их увеличивается на 200—250 *кг/мм²*. При низких D_k (до 1 *а/дм²*) осадки Ni имеют черный цвет вследствие содержания углерода; с повышением т-ры содержание углерода уменьшается с 2,78% при 50° до 0,75% при 80°.

М. Мельникова

58043. Никелевое покрытие без напряжений.— (Nickel plating is stress-free.—), Steel, 1957, 141, № 14, 78 (англ.)

Ni-осадки, полученные из обычных ванн, характеризуются высоким значением внутренних напряжений, приводящих к растрескиванию и отслаиванию покрытий. Отмечается, что Ni-осадки из сульфаминового р-ра свободны от напряжений и имеют высокий σ_b (42—91 *кг/мм²*). Состав электролита (в *г/л*): сульфамат Ni 450, H_3BO_3 30, смачивающее в-во 0,38, pH 3—4,5, т-ра 38—60°. Указанный процесс применяется для восстановления изношенных никелированных деталей ракетных двигателей.

В. С.

58044. Блестящее никелирование. Исибаси Таданао, Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзё пакфурэтто, 1957, № 46, 21—27 (японск.)

58045. Случайное отравление электролита для блестящего никелирования. Корбьер (Accidental contamination of a bright nickel solution. Corbiere J.), Metal Finish. J., 1958, 4, № 37, 24—25 (англ.)

Описана очистка электролита, случайно загрязненного неизвестными в-вами.

З. Соловьева

58046. Изучение химического никелирования. Миньер, Бреннер (Studies on electroless nickel plating. Minjer Clara H. de, Brenner Abner), Plating, 1957, 44, № 12, 1297—1305 (англ.)

Изучено влияние состава р-ра на скорость осаждения (СО) Ni-покрытий при хим. никелировании и коррозионную стойкость их по сравнению с электролитич. покрытиями. Установлено, что СО Ni увеличивается с увеличением конц-ии органич. к-ты до максимума, а затем уменьшается. СО Ni изменяется в зависимости от природы органич. к-ты. Наибольшую СО дает лактоновая к-та (I), затем оксиуксусная (II), причем последняя образует более стабильную ванну. Янтарная к-та дает меньшую СО, чем II. Уменьшение конц-ии II с 39 *г/л*, которая обычно рекомендуется для никелирования, до 25 *г/л* увеличивает СО, ванна дает более блестящие осадки. Но растворимость фосфита Ni при этом уменьшается, поэтому длительность работы ванны сокращается. Небольшое кол-во (0,1—4 *мг/л*) некоторых замедлителей коррозии (тиомочевина, тиоцианат K, селеновая к-та) значительно увеличивает СО, немного большая конц-ия — уменьшает, а значительно большая — препятствует осаждению Ni. Растворимость образующегося в ванне фосфита Ni уменьшается с т-рой и pH, поэтому pH кислой ванны поддерживается в интервале 4—4,5. Покрытие Ni-P с 8—10% P лучше защищает сталь от коррозии, чем покрытие электролитич. Ni, причем стойкость к потускнению Ni-P-покрытий больше, чем обычного матового Ni или сплава Ni-P с меньшим содержанием P. Защитные свойства Ni-покрытий, полученных хим. путем из щел. ванн, больше, чем из кислых.

З. Соловьева

58047. Никель и кобальт в гидрометаллургии марганца. Агладзе Р. И., Гофман Н. Т. В сб.: Электрохимия марганца. Тбилиси, АН ГрузССР, 1957, 3—136

1. Изучено коррозионное поведение Mn в р-ре $MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4$. Интенсивность коррозии возрастает скачкообразно при увеличении конц-ии $(NH_4)_2SO_4$ и одинаковом содержании Mn и при увеличении мол. соотношения Mn/NH_3 от 1 до 2. Отмечается непостоянство скорости коррозии Mn во времени, особенно при повышении конц-ии $(NH_4)_2SO_4$, когда увеличивается и неустойчивость потенциала Mn-электрода. Установленная зависимость объясняется образованием соединений, отличающихся содержанием NH_3, и действием $(NH_4)_2SO_4$ не только как буфера и комплексообразователя, но и как р-рителя.

2. Изучена работа короткозамкнутых микропар из Mn и металлов-примесей: Ni, Co и Cu. Пары Mn — Co и Mn — Ni не отличаются по интенсивности коррозии, а Mn — Cu работает менее интенсивно. Во всех парах Mn растворяется с положительным разностным эффектом, коррозия идет с катодным контролем. Отмечается, что работа микропар не объясняет возрастание интенсивности влияния примесей в ряду Cu < < Ni < Co, наблюдающееся при электролизе Mn в присутствии примесей. 3. Изучено влияние примесей Co, Ni и Cu на электроосаждение Mn. Ионы Ni и Co не осаждаются в виде гидроокисей при защелачивании прикатодного слоя. Кол-во примесей в Mn-электролите при отсутствии восстановителей, которое еще позволяет осаждать Mn с половинным снижением ВТ, для Co 1—2 *мг/л*, Ni 2—2,5 *мг/л*, Cu 15—20 *мг/л*; при большей конц-ии примесей Mn не удерживается на катоде. Влияние примесей становится интенсивнее с увеличением времени электролиза, увеличением D_k, с увеличением pH от 6 до 8 и не меняется при циркуляции электролита. В электролите с примесями увеличение содержания $(NH_4)_2SO_4$ до конц-ии 80—120 *г/л* резко увеличивает ВТ, а затем уменьшает (ниже 80 *г/л* Mn не удерживается на катоде). Содержание примесей в осадке увеличивается с ростом их в электролите. Результаты объясняются своеобразным механизмом коррозии Mn при электролизе с примесями. 4. Изучено влияние добавок сульфит-иона (I), гидроксиламина (II) и тиомочевины (III), уменьшающих скорость коррозии Mn, на электролиз. I и II в небольшой конц-ии значительно увеличивают ВТ, в то время как в чистых р-рах I понижает ВТ. III положительно действует и в чистом р-ре и в электролите с примесями. Конц-ия III ограничена пределом 0,1—0,3 *г/л* с целью сохранения допустимого кол-ва S в Mn. Потенциал Mn-анода в присутствии добавок стабилен и соответствует активному состоянию металла. Положительное влияние III объясняется ее восстановительными свойствами. 5. Изучены сульфидные методы очистки Mn-электролита от Ni и Co. Установлена возможность полной очистки электролита от Co и Ni введением MnS, причем чем ниже конц-ия примеси, тем больше стехиометрич. кол-во MnS нужно ввести. Повышение т-ры до 90—100° ускоряет очистку и уменьшает кол-во Mn, оптимальное pH 5 (до 7). Для очистки сульфидами NH_4 и Na оптимальное pH 4 (2,5—8), т-ра 20—30 или 100°. 6. Очистка Mn-электролита от Ni и Co гидроокисным способом снижает содержание Ni до 0,01 *г/л*, Co — до 0,0009 *г/л* при pH 8,2, но при этом происходит значительное соосаждение гидроокиси Mn и потери NH_3. Очистка ксантогенатом K проводится при pH 5—7 без перемешивания, при комнатной т-ре. Катодный металл из очищ. этим способом электролита содержит S ⩾ 0,7% и значительное кол-во C. Цементационная очистка не дала положительных результатов. 7. Исследована возможность обогащения сульфидных кеков путем обжига. Оптимальные условия обжига: т-ра 600° в течение 2 час. Обогащенный кек характеризуется понижением соотношения Mn : Ni с 7 до 2,1 и Mn : Co с 86 до 35, причем полученный концентрат состоит в основном из окислов. З. Соловьева

58048. **Анодное растворение марганца и его сплавов.** **А г л а д з е Р. И., Г д з е л и ш в и л и М. Я.** В сб.: Электрохимия марганца. Тбилиси, АН ГрузССР, 1957, 137—232

Показано, что при анодном растворении углеродистого ферромарганца в р-рах NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 и $(NH_4)_2HPO_4$ получается $NaMnO_4$ и NH_4MnO_4, Fe переходит в р-р, шлам состоит из гидроокиси Mn. ВТ $NaMnO_4$ при D_a = 3,7—24,4 *а/дм*² превышает 90%. В р-рах KOH, K_2CO_3, H_3PO_4 растворение происходит без пассивирования с образованием в р-ре иона MnO_4'. При растворении ферромарганца в р-рах $(NH_4)_2SO_4$ при $D_a < 3$ *а/дм*² образуется Mn^{2+}, а Fe переходит в осадок в виде $Fe(OH)_3$. При $D_a > 3$ *а/дм*² образуется MnO_4'. При анодном растворении Mn в р-рах $MnSO_4$, $FeSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ при $D_a < 3$ *а/дм*² на катоде образуется сплав Fe-Mn (2—16% Mn). Анодное растворение Mn в этих р-рах даже при высоких D_a протекает с образованием Mn^{2+}, явления пассивирования не наблюдается. Растворение ферромарганца и силикомарганца в слабокислых и нейтр. р-рах K_2SO_4 и Na_2SO_4 происходит с образованием перманганата даже при низких D_a, шлам состоит из окисей Mn и Fe. Оптимальные условия получения K_2MnO_4 и Na_2MnO_4 из ферромарганца — насыщ. р-р K_2SO_4 или Na_2SO_4, D_a = 10—20 *а/дм*², т-ра 18°, ВТ ~ 43%. При растворении силикомарганца в таких же условиях D_a 7—15 *а/дм*². В р-рах Na_2HPO_4 оптимальные условия образования $NaMnO_4$ (ВТ 14,4%) при анодном растворении электролитич. Mn достигаются при D_a 60 *а/дм*². При растворении сплава Fe-Mn ВТ увеличивается при понижении D_a, причем для сплава, содержащего 41,64—71,10% Fe, образования $NaMnO_4$ до 30 *а/дм*² не происходит. При растворении Mn-C-сплава ВТ $NaMnO_4$ увеличивается в 2,5 раза по сравнению с Fe — Mn-сплавом, а для Mn-Si-C-сплава ВТ увеличивается в 4 раза по сравнению с Mn-Fe. Анодное растворение сплава Cu-Mn (22—81% Mn) в р-рах Na_2HPO_4 дает $NaMnO_4$ с ВТ 9—14%. Приведены результаты измерения электропроводности р-ров NaH_2PO_4, Na_3PO_4, $KMnO_4$ и др. З. Соловьева

58049. **Электролиз хлористого марганца и рафинирование ферромарганца.** **А г л а д з е Р. И., М у ч а и д з е Н. Н.** В сб.: Электрохимия марганца. Тбилиси, АН ГрузССР, 1957, 339—374

Изучены оптимальные условия электролиза р-ра $MnCl_2 + NH_4Cl$. С увеличением конц-ии Mn $ВТ_a$ растет, особенно резко в интервале конц-ий 5—30 *г/л*. Максим. содержание Mn 70—80 *г/л*. С увеличением содержания NH_4Cl растет $ВТ_k$, напряжение на ванне уменьшается. Начиная с конц-ии 140 *г/л* NH_4Cl, содержание Mn в осадке приближается к 99%, а при меньшей конц-ии осадки Mn содержат $Mn(OH)_2$. С ростом D_k, $ВТ_k$ проходит через максимум, причем D_k, соответствующий максимуму, тем больше, чем выше конц-ия Mn. Успешное осаждение Mn возможно в интервале т-р 10—70°. С повышением т-ры ВТ падает. Чем больше т-ра, тем при больших D_k достигается максимум ВТ. С продолжением электролиза ВТ уменьшается, что объясняется разрастанием поверхности и снижением перенапряжения H_2. Материал катода (нержавеющая сталь, латунь, Cu, Al) не влияет на ВТ. Оптимальные условия электролиза следующие: конц-ия Mn^{2+} 30—40 *г/л*, NH_4Cl 20—60 *г/л*, D_k = = 4—5 *а/дм*². В качестве преимуществ хлористого электролита отмечается меньшее загрязнение осадка серой, большие ВТ (на 5—10%), меньшее напряжение на ванне, отсутствие образования осадков MnO_2, возможность работать на более высоких D_k и более простая регенерация отработанного электролита. Изучена также возможность рафинирования ферромарганца в солянокислых электролитах. Установлено, что D_a для растворения ферромарганца не должна превышать 3 *а/дм*², так как при больших D_a анод пассивируется (начинается выделение Cl_2, резко увеличивается напряжение на ванне). Определена оптимальная скорость подачи р-ра, зависящая от силы тока. Описан способ регенерации р-ра посредством MnS, технологич. схема процесса и материальный баланс. З. Соловьев

58050. **Влияние некоторых примесей на катодное осаждение марганца.** **А г л а д з е Р. И., П а ч у а ш-**

вили Е. М. В сб.: Электрохимия марганца. Тбилиси, АН ГрузССР, 1957, 375—404

Изучено влияние Fe, Al, As, Sb, Na и P-соединений на электроосаждение Mn. Установлено, что при содержании в электролите 0,01 *г/л* Fe^{2+} ВТ Mn уменьшается на 10—20% в зависимости от pH. При увеличении конц-ии Fe^{2+} (до 0,05 *г/л*) ВТ резко снижается до 0,6%. При большем содержании Fe^{2+} ($>0,1\%$) на катоде вместо металлич. Mn осаждается сплав Fe-Mn (несколько % Mn) с ВТ 40%. Ионы Fe^{3+} значительно меньше влияют, ВТ уменьшается незначительно, причем катодное осаждение Mn возможно вести в присутствии осадка $Fe(OH)_3$. Добавки Al до 1 *г/л* мало уменьшают ВТ Mn, но при 3 *г/л* ВТ уменьшается на 10%. As и Sb вредно влияют, As в кол-ве 0,001—0,5 *г/л* резко снижает ВТ и ухудшает качество осадка, а в большем кол-ве — прекращает осаждение Mn. Добавление Na не оказывает вредного влияния. Установлено, что при содержании P до 5 *г/л* ВТ уменьшается до 18%, причем после удаления $Mn_3(PO_4)_2$ Mn осаждается с нормальным ВТ. З. Соловьева

58051. **О влиянии различных факторов на катодное осаждение марганца. Агладзе, Унгиадзе Э. М.** В сб.: Электрохимия марганца. Тбилиси, АН ГрузССР, 1957, 405—461

Изучено влияние D_k, т-ры, конц-ии электролита и добавок восстановителей, окислителей, поверхностноактивных в-в на осаждение Mn из р-ров $MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4$. Установлено, что при pH 7—7,2 и т-ре 20° осаждение Mn возможно при $D_k \geqslant 1$ *а/дм²*. Максим. ВТ — при D_k 2 *а/дм²*. При увеличении D_k, особенно >5 *а/дм²*, ВТ уменьшается, растет содержание S в осадке Mn. При повышении т-ры Mn можно осаждать при больших D_k. Из р-ров с pH 1,7 Mn осаждается при $D_k = 6—10$ *а/дм²*, причем осадок получается сильно блестящим. При увеличении конц-ии Mn в электролите влияние D_k уменьшается. Оптимальный интервал т-р для осаждения Mn 10—30°, наилучший ВТ — при 13°. При т-ре 70—80° осаждение Mn из сульфатного электролита не удается, при 50—60° осадки содержат значительное кол-во гидроокиси. Оптимальное содержание $(NH_4)_2SO_4$ в электролите 150—180 *г/л*, при содержании его <80 *г/л* чистый Mn нельзя получить на катоде. Увеличение конц-ии Mn в электролите увеличивает ВТ, но повысить конц-ию $Mn > 50$ *г/л* не удается из-за выпадения двойной соли Mn и NH_3. При конц-ии $Mn < 10$ *г/л* ВТ резко падает. Оптимальная конц-ия Mn 35—15 *г/л*. При содержании $Mn > 40$ *г/л* катодный осадок загрязнен гидроокислами. Наличие в электролите восстановителей в небольшом кол-ве необходимо для осаждения металлич. Mn, но значительное кол-во — вредно. При увеличении конц-ии сернистых восстановителей увеличивается содержание S в осадке. Отсутствие восстановителей или присутствие окислителей вызывает шелушение осадков. В загрязненном электролите отмечается благоприятное влияние кол. и поверхностноактивных в-в на катодное осаждение Mn, а в чистых — их влияние незначительно. $ВТ_a$ уменьшается с увеличением *D*. З. Соловьева

58052. **Получение железа электролизом из сернокислых растворов. Агладзе Р. И., Гонглиашвили А. Н.,** Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1957, 8, 179—191

Изучено влияние D_k, pH, времени электролиза и конц-ии $FeSO_4$ на процесс электролиза и качество осадка. Опыты с диафрагмами из пористой керамики и ткани «бельтинг» показали, что материал диафрагмы не оказывает значительного влияния на $ВТ_k$ (80—85%). С увеличением конц-ии $FeSO_4$ от 68 до 222 *г/л* $ВТ_k$ увеличивался от 70 до 93%, а $ВТ_a$ уменьшается до 97%. При увеличении D_a от 5,45 до 28,6 *а/дм²* $ВТ_a$ уменьшается от 102,2 до 98,4%. При работе с диафрагмами, непрерывной циркуляцией, фильтрацией и корректировкой электролита возможно применение растворимых чугунных анодов. М. Мельникова

58053. **Поляризация катода при электроосаждении хрома. Ваграмян А. Т., Усачев Д. Н., Червова Г. И.** В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 8—26

Изучена скорость р-ций, протекающих на катоде при электровосстановлении $H_2Cr_2O_4$ в р-рах CrO_3 с добавкой H_2SO_4 и без добавки. Установлено, что воспроизводимые результаты при снятии поляризационных кривых получаются при строгом соблюдении постоянства силы тока в цепи или потенциала. При постоянной силе тока поляризационные кривые состоят из двух стабильных участков, причем прямой и обратный ход кривых не совпадает, имеется ярко выраженный гистерезис. При постоянном напряжении поляризационная кривая обнаруживает аномалию: резкое падение силы тока при повышении поляризации, начиная с некоторого значения, причем прямой и обратный ход кривых в этом случае совпадает. На 1-м участке кривой происходит р-ция восстановления $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$, при этом скорость р-ции зависит от скорости подачи к электроду разряжающихся ионов. На последнем участке протекают 3 р-ции: выделение H_2, восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} и до металла. При $E = const$ форма поляризационной кривой резко меняется от присутствия H_2SO_4. Наличие H_2SO_4 способствует восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} на первом участке и резко тормозит на последнем. С увеличением конц-ии H_2SO_4 скорость восстановления H-ионов замедляется, резко увеличивается скорость восстановления Cr^{6+} до металла и плавно возрастает скорость неполного восстановления Cr^{6+}. Изучением изменения тока во времени при постоянном потенциале установлено, что в начале электролиза происходит уменьшение тока, особенно сильное в присутствии H_2SO_4 в электролите. Уменьшение тока в процессе электролиза объясняется образованием пленки на поверхности катода, затрудняющей скорость электрохим. р-ции. Пленка разрушается после выключения тока и вновь образуется при включении тока, что, по мнению авторов, связано с изменением кислотности в приэлектродном слое в процессе электролиза. З. Соловьева

58054. **Электролиз водных растворов хромово-аммонийных квасцов. Маркелов П. И., Булах А. А., Стендер В. В.** Каз.ССР Гылым. Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 2 (12), 48—57 (рез. каз.)

Изучено влияние конц-ии хромово-аммонийных квасцов, добавок сульфатов NH_4 и Na, Na_2S, H_2SO_4 и закисной Hg, D_k и т-ры на ВТ Cr и качество осадка Cr. Установлено, что увеличение конц-ии $H_2SO_4 > 10$ *г/л* снижает ВТ Cr и увеличивает ВТ H_2, и при 30 *г/л* H_2SO_4 Cr на катоде нельзя получить, скорость его осаждения близка скорости растворения. Оптимальная конц-ия Cr в электролите 45 *г/л*, при большей конц-ии ВТ Cr падает. При малых конц-иях Cr осадки легко загрязняются основными соединениями Cr. Увеличение т-ры до 55° благоприятно влияет на ВТ. Увеличение D_k от 10 до 25 *а/дм²* увеличивает ВТ, а при больших D_k ВТ опять снижается и осадки получаются некачественными. При $D_k = 5$ *а/дм²* и ниже Cr не осаждается. Увеличение конц-ии $(NH_4)_2SO_4$ увеличивает ВТ и улучшает качество осадка, но при больших конц-иях осадки Cr отслаиваются и загрязняются гидратами. Добавка Na_2SO_3 (0,1—0,5 *г/л*) предотвращает отслаивание Cr от катода и увеличивает ВТ, но при большей конц-ии добавки Cr осадки чернеют. Благоприятное действие сульфита объясняется отравлением активных участков для выделения H_2. Аналогичное действие вызывает другой каталитич. яд — ионы Hg. Оптималь-

ные условия электролиза: $D_к$ = 10—15 *а/дм*², т-ра 55 ± ±0,5°, pH 2,0—2,5. Катод — Al, анод — сплав Pb с 1% Ag; ВТ Cr = 50%. Напряжение на ванне 4—5 *в*; длительность осаждения 10—20 час., толщина 1 *мм*. З. С.

58055. **Исследование возможности усовершенствования процесса электролитического хромирования.** Ч. П. **Соха, Жак** (Badania możliwości usprawnienia procesu elektrolitycznego chromowania. Cz. II. Socha Jan, Żak Tadeusz), Prace Inst. mech., 1957 (1958), 7, № 22, 41—44 (польск.; рез. русск., франц.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 64027), изучалась работа саморегулирующейся ванны (СВ) для хромирования, содержащей 400 *г/л* CrO_3 (I). Увеличение конц-ии I позволяет получать хорошие защитно-декоративные покрытия при более низкой т-ре и *D*. Кроющая способность СВ равна кроющей способности обычной ванны при конц-ии I 275 *г/л*; при более высокой конц-ии I СВ работает лучше. Рассеивающая способность СВ по мере увеличения конц-ии I ухудшается. Характер кривых ВТ для СВ отличается от характера таких кривых для обычных ванн; максим. ВТ достигается быстрее; уже при *D* =40—45 *а/дм*² влияние т-ры на ВТ незначительно. В. Левинсон

58056. **Указания по процессу хромирования. Молер** (Finishing pointers unconventional chromium plating. Mohler J. B.), Metal Finish., 1957, **55**, № 12, 75—76 (англ.)

Даны некоторые рекомендации по процессу твердого хромирования. Указано, что окончательную очистку и активирование поверхности покрываемого изделия перед хромированием можно проводить в самой ванне путем анодной обработки в течение нескольких минут. М. Мельникова

58057. **Хромирование. Оива,** Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзё памфурэтто, 1957, № 38, 21—23 (японск.)

Описаны методы хромирования из р-ров CrO_3 + + H_2SO_4 и $Cr_2(SO_4)_3$; приведены чертежи вспомогательных анодов. М. Гусев

58058. **Гальваническое осаждение сплавов. Рауб** (Galvanische Legierungsniederschläge. Raub Ernst), Blech, 1958, **5**, № 2, 57—60 (нем.)

См. РЖХим, 1954, 20528.

58059. **Электроосаждение сплавов никель-фосфор. Атанаску, Кэлушару, Попеску** (Contribuţii la studiul obţinerii electrolitice a aliajelor de nichel — fosfor. Atanasiu I., Căluşaru A., Popescu Mira), Rev. chim., 1958, **9**, № 1, 8—13 (рум.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Состав электролита (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 150; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 50; H_3PO_4 50; H_3PO_3 1—50; т-ра 90°; $D_к$ = 10—60 *а/дм*², pH ~ 1,5; $ВТ_к \approx$ 12%. Сплавы Ni-P содержат 1,1—33% P в зависимости от конц-ии H_3PO_4 и H_3PO_3, pH и $D_к$. Из резюме авторов

58060. **Электроосаждение сплава цинк-олово. Е Иньчжуй,** Хуасюэ шицзе, 1957, № 12, 552—554 (кит.)

58061. **Нанесение гальванических покрытий на проволоку. Гор** (Plating wire for eye appeal. Survey of finishes and processes. Gore R. T.) Wire and Wire Prod., 1957, 32, № 10, 1246, 1291—1295 (англ.)

Кратко описаны методы очистки и подготовки проволоки и покрытия ее Zn, Ni, Cr, латунью, бронзой, Cu, Sn и комбинированными двухслойными покрытиями. М. Мельникова

58062. **Контроль электролитов при нанесении гальванических покрытий. Фудзино,** Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 3, 30—36 (японск.)

Приведены допустимые конц-ии примесей в электролитах для осаждения Ni, Zn, Cd, Cr и методы очистки р-ров. Описаны методы постоянного контроля электролитов для осаждения Cu, Ni, Zn, Cr, Cd, Sn. М. Гусев

58063. **Нормирование в области гальванотехники. Людвиг** (Die Normung auf dem Gebiet der Galvanotechnik. Ludwig N.), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1957, **48**, № 1, 11—16 (нем.)

Описана работа спец. комитета. Разработаны нормы и стандарты по терминологии и обозначениям, контролю, качеству и применению гальванич. покрытий, качеству электролита и анодов. М. Мельникова

58064. **Автоматические гальванические установки и задачи технолога. Аузен** (Automatische Galvanisieranlagen und die Aufgaben des Galvaniseurs. Ausen D.), Draht, 1957, 8, № 8, 339—340 (нем.)

Описан автомат для нанесения Cu-Ni-Cr-покрытий и рассмотрены обязанности и уровень подготовки начальника цеха гальванич. покрытий. М. Мельникова

58065. **Новый компенсационный ртутно-выпрямительный агрегат для химических предприятий. Чиженко И. М., Немировский А. Ш.,** Хим. пром-сть, 1958, № 1, 49—51

58066. **Электротермические процессы в свинцово-цинковой промышленности. Лакерник М. М.,** Цветн. металлы, 1958, № 2, 20—27

58067. **Масс-спектрометрическое исследование анодных газов из алюминиевых электролизеров. Генри, Холлиди** (Mass spectrometric examination of anode gases from aluminum reduction cells. Henry Jack L., Holliday R. D.), J. Metals, 1957, 9, № 10, Sec. 1, 1384—1385 (англ.)

При помощи масс-спектрографа исследовались анодные газы из Al-электролизера, образующиеся при нормальном протекании процесса, а также время анодного эффекта. Пробы отбирались из ванн с обожженными, а также и с самоспекающимися анодами и анализировались на 13 составляющих. Приведен состав газов. В составе газов для анодов обоих типов не наблюдается существенной разницы. Основными составляющими газов являются CO_2, CO и N_2. В случае анодного эффекта в газах в заметных кол-вах содержится CF_4. Н. П.

58068. **Электролиз расплавленных шлаков. Шурыгин П. М.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 67, 28—36

При электролизе железосодержащих шлаков при 1300—1400° в магнезитовой ячейке с жидким Au-катодом ВТ металлич. Fe возрастают до 80% при снижении степени окисленности расплавов и при разбавлении окислов Fe другими компонентами. При электролизе расплавов CaO — Al_2O_3 — MgO — FeO — SiO_2 (1400—1420°) на Cu-катоде получен Si с выходом по току до 20%. Б. Лепинских

58069. **Электролитическое извлечение тория из расплавленных солей. Эйбрахам, Телман, Уайатт** (Electrolytic extraction of thorium from fused salts. Abraham Lothar, Thellmann Edward L., Wyatt James L.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 12, 724—726 (англ.)

Проводился электролиз расплава NaCl-$ThCl_4$, содержащего 15% Th, при 775—810° в атмосфере Ar. При $D_к$ = 250—350 *а/дм*² ВТ Th = 68—94%. Осадок на стальном катоде содержал 45—60% Th в виде порошка (10% + 20 меш и 70% + 70 меш). После переплавки в дуговой водоохлаждаемой печи твердость полученного Th составляла 30—58,5 по Роквеллу. Б. Л.

58070 К. **Защитные покрытия металлов. Ямпольский А. М. Л.,** Лениздат, 1958, 136 стр., илл., 2 р. 40 к.

58071 К. **Гальванопластика. Салоз** (Traité de galvanoplastic. Salauze J. 3ème ed., Paris, Dunod, 1956, XVI, 819 p., ill.) (франц.)

58072 П. Прямое превращение химической энергии в электрическую (Chemical energy into electrical energy) [Ruhrchemie A.-G.]. Австрал. пат. 164457, 18.08.55

Патентуется топливный элемент, в котором используется хим. энергия угля и горючих газов (H_2, CH_4, CO). Электролитом служит твердая соль щел. металла, нанесенная на пористую керамич. основу и отлитая из расплава в определенную форму, приготовленную методом спекания и не имеющую трещин. Элемент может работать при т-рах, ниже т-ры плавления электролита. М. Мельникова

58073 П. Гальваническая батарея и метод ее изготовления. Пьючер, Сабо (Battery and method of manufacture. Pucher Leo E., Szabo Joseph F.) [The Electric Storage Battery Co.]. Пат. США 2742520, 17.04.56

Патентуется конструкция блока питания, состоящего из активируемых анодной и накальной батарей, размещенных в одном сосуде. Каждая батарея собрана из элементов с плоскими электродами (Mg, Cu_2Cl_2), разделенными диафрагмой из целлюлозной пленки или хлопчатобумажной ткани, хорошо впитывающей электролит. Элементы анодной батареи размещены вокруг столбика элементов накальной батареи так, что блок имеет повышенные показатели по уд. емкости по объему. В конструкции батареи предусмотрена возможность расширения объема элементов в процессе разряда. В. Левинсон

58074 П. Установка для заливки электролита. Докинс (Electrolyte dispensing apparatus. Dawkins Kenneth) [Gould-National Batteries, Inc.]. Пат. США 2781064, 12.02.57

Для быстрой и точной перекачки р-ра из одного сосуда в другой рекомендуется применять струйный насос эжекторного типа. Излишек р-ра возвращают по спец. трубе в резервуар. Установка пригодна для перекачки агрессивных жидкостей, напр. электролита свинцовых или щел. аккумуляторов. В. Левинсон

58075 П. Усовершенствование методов и установок для очистки жидкости электродиализом (Perfectionnement aux procédés et installations de purification par électrodialyse.) [Ludwig Seibold.]. Франц. пат. 1099848, 9.09.55 [Génie chim., 1956, 75, № 2, 53 (франц.)]

В установках для электродиализа применяют сочетание различных диафрагм, обеспечивающих перенос равных кол-в анионов и катионов. В конце процесса уменьшают перенос анионов с целью поддержания слабокислой р-ции в очищ. жидкости. Я. Матлис

58076 П. Установка для проведения электрохимических реакций (Vorrichtung zur Durchführung elektrochemischer Reaktionen) [Technical Assets Inc.]. Пат. ФРГ 925891, 2.05.55

Патентуется установка для получения C_2H_2 и других газов посредством проведения прерывистых электрич. дуговых разрядов в жидком углеводороде. Электрич. ток пропускается через множество проводников, покрытых жидким углеводородом, содержащим твердые частицы (уголь, графит), которые образуют движущиеся электроды и между которыми происходят дуговые разряды. В жидкости установлены жесткие перегородки, играющие роль заградителей, таким образом, что беспорядочное движение частиц ограничивается или прекращается по одному или нескольким определенным заранее направлениям в установленных пределах. Я. Матлис

58077 П. Удаление серой нерастворимой пленки, остающейся после травления стальных деталей на их поверхности. Полак, Заблоудил (Způsob odstranění nerozpusthé šedé vrstvy ulpívající po moření tepelně zpracovaných ocelových součástí. Polák František, Zabloudil Oldřich). Чехосл. пат. 85495, 1.02.56

Стальные детали, подвергавшиеся термообработке, очищают в щел. р-ре, промывают и травят в HCl (к-та). Пример. Мелкие детали помещают в корзину из перфорированной железной жести, обезжиривают в р-ре полифосфата натрия при т-ре 70—100° в течение 10—30 мин., промывают горячей водой (60—80°), травят 15—60 мин. в 15—30%-ной HCl с добавкой замедлителя при 18—25°, промывают, обрабатывают в р-ре состава (в *г/л*): NaOH 700, Na_2NO_2 300 при т-ре 140—150° в течение 15—20 мин., промывают, травят 3—5 мин. в 15—50%-ной HCl, промывают и наносят гальванич. покрытие. И. Еливен

58078 П. Травильная установка. Генст (Etching machine. Guenst William). Пат. США 2776512, 8.01.57

Приведено описание, патентная ф-ла и схема машины для травления типографских матриц. Ванна с наклонным днищем разделена вертикальными перегородками, не доходящими до дна ванны. Под ванной установлен электродвигатель, приводящий в движение шесть двухлопастных мешалок, расположенных горизонтально над зеркалом р-ра таким образом, что при вращении лопасть погружается в электролит и подбрасывает струю электролита вверх на обрабатываемую пластину, которую прикрепляют к горизонтально расположенному рабочему столу, над зеркалом ванны. Второй электродвигатель, расположенный сверху ванны над приспособлением, поддерживающим рабочий стол, через редуктор и цепную передачу приводит во вращение через систему передач вертикальную ось, на которую насажен рабочий стол. Н. Короленко

58079 П. Изготовление мелких сит. Кифер (Verfahren zur Herstellung von Feinstsieben. Kiefer Walter) [Steinhaus G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 946885, 9.08.56

Патентуется новый метод изготовления сит с прямоугольными отверстиями (щелевых сит), при котором не теряется прочность и жесткость. Профилированные пластинки кладутся друг на друга так, что практически между ними закрываются все отверстия. На известном расстоянии в этих пластинах проделываются отверстия. Такие пластины помещаются в травильный р-р, в зависимости от степени травления можно получить более узкие или более широкие отверстия. Особенно эффективен этот метод для изготовления цилиндрич. или конич. центрифуг. Для интенсификации процесса травильная жидкость все время перемешивается; лучше, если жидкость будет проходить через щели под давлением. С. Фиргер

58080 П. Электрополировка. Итон (Method of electropolishing. Eaton Samuel E.) [Oneida Ltd]. Канадск. пат. 513974, 21.06.55

Патентуется способ анодной полировки Ag, Cu, Cd, их сплавов, а также бронзы, латуни и Zn в цианистом электролите. При полировке равномерно и постоянно изменяют напряжение тока. Верхний предел подаваемого на ячейку напряжения лежит ниже той разности потенциалов, при которой появляется окрашивание анодной поверхности; нижний предел — выше того напряжения, при котором начинается растворение анода. Полное время одного цикла изменения напряжения составляет 1 мин. — 30 сек. И. Ерусалимчик

58081 П. Способ нанесения металлического покрытия на изделия из алюминия или алюминиевых сплавов (Fremgangsmåte til på elektrolytisk vei å påføre metallbelegg på gjenstander av aluminium og aluminiumlegeringer) [William Donald Maclean, Dick Cleland]. Норв. пат. 88810, 25.02.57

Предлагаемый метод заключается в том, что сначала на поверхность изделий наносится анодная плен-

ии, которая перед нанесением гальванич. покрытия модифицируется в водн. р-ре 50 *г/л* NaOH + 37 *г/л* Na_2SiO_3.
М. Голомбик

58082 П. Блестящее меднение из кислой ванны. Пассал (Bright acid copper plating. Passal Frank) [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2758076, 7.08.56

Патентуется электролит состава: (в *г/л*): $CuSO_4$ 250; H_2SO_4 60. В качестве блескообразователей применяют 2-меркаптобензимидазол или его производные и тиомочевину или ее ацилпроизводные. Ванна, содержащая 0,0025 *г/л* 2-меркаптобензимидазола и 0,0025 *г/л* тиомочевины, работает при т-ре 25° и воздушном перемешивании; D_k = 1—6,5 *а/дм²*. Ванна с добавками 0,01 *г/л* 5-амино-2-меркаптобензимидазола и 0,01 *г/л* тиомочевины работает при 55° и воздушном перемешивании; D_k = 10 *а/дм²*. При этих условиях получаются ровные мелкозернистые пластичные Cu-осадки с сильным блеском.
Н. Михайлов

58083 П. Способ электролитического изготовления медной фольги. Донахью (Method for electroforming a copper article. Donahue Daniel Joseph) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2762762, 11.09.56

Патентуется метод электролитич. получения тонких осадков, обладающих плохим сцеплением с Pt, Pd и Au, от которых слой Cu может быть легко отделен. На стеклянную или керамич. пластинку наносят тонкий слой воска и напыляют порошок Pt, Pd или Au, на который затем наносят тонкое металлич. покрытие. Патентуемый способ позволяет получать осадки с малыми внутренними напряжениями. В электролите состава (в *г/л*): $CuSO_4$ 100—250, Cl^- 0,025—0,045, H_2SO_4 до pH 0,2—1,5 при т-ре 10—50° и D_k — 1—1,2 *а/дм²* за 13 мин. можно получить Cu-осадок толщиной 5 μ. Удовлетворительные результаты получаются при повышении D_k до 2,5 *а/дм²* и перемешивании электролита. Добавка HCl или $CuCl_2$ облегчает отделение осадка Cu от Pt, Pd или Au и приводит к образованию более мелкозернистых осадков. После осаждения слой Cu осторожно снимают с поверхности, промывают в воде и сушат между двумя листами бумаги в токе теплого воздуха.
Н. Михайлов

58084 П. Очистка электролитов гальванических ванн. Ринкер (Electroplating bath purification. Rinker Edwin C.) [Sel-Rex Precious Metals, Inc.]. Пат. США 2787590, 2.04.57

Патентуются метод очистки цианистых электролитов от карбонатов, сульфатов и хроматов путем осаждения последних в виде солей Ba. Метод основан на применении осадителя — комплексного цианистого соединения бария и металла электролита (Cu, Cd, Ag, Zn, Au), напр. $BaCu(CN)_3$. Комплексные соединения приготовляются растворением CuCN и $Ba(CN)_2$ в H_2O, они растворимы в воде и применение их не влияет на конц-ию свободного цианида в электролите. Напр., при удалении карбоната из электролита для меднения имеет место следующая р-ция: $BaCu(CN)_3 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2Cu(CN)_3$. Осадок отделяют от р-ра фильтрованием или декантацией.
М. Мельникова

58085 П. Никелирование. Эллис (Electrodeposition of nickel. Ellis David G.) [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2784152, 5.03.57

В обычные электролиты для никелирования с целью получения блестящих Ni-осадков, не требующих дальнейшей обработки, предлагается вводить две блескообразующие добавки. Первая — 0,2 *г/л* — соединение типа $ArSO_2^-$, где Ar — ароматич. радикал, содержащий 6—10 атомов C в ароматич. ядре (радикал бензола или нафталина, где часть атомов H может быть замещена Cl, Br, CH_3^- или $C_2H_5^-$). Вторая добавка — (0,001—0,05 *г/л*) соединение типа $R(CH_2CH_2O)_nH$, где n = 10—100; R — радикал типа R'O или R'HN, где R' — H, алкил-радикал или арил-радикал, содержащий 1—20 атомов C. В качестве смачивающего в-ва рекомендуется применение лаурилсульфата. Приведены примеры добавок и состава электролитов.
М. М.

58086 П. Хромирование. Старек, Дау (Chromium plating. Stareck Jesse E., Dow Ronald) [Metal & Thermit. Corp.]. Пат. США 2787588; 2787589, 2.04.57

Патентуется хромирование из саморегулирующегося электролита ($CrO_3 + SrSO_4 + Na_2SiF_6$ или K_2SiF_6). Cr-осадки не имеют трещин, пластичные, матовые, белого цвета, твердость их 425—825 по Кнупу. D_k = = 5—80 *а/дм²* (оптимально 10—30), т-ра 60—70°, конц-ия $SO_4^{2-} + SiF_6^{2-}$ в р-ре должна быть 1,5—11,7 *г/л*; эта величина регулируется добавками растворимых соединений Na или K (карбонаты, хроматы, гидроокиси, бихроматы). Вместо $SrSO_4$ и Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 могут применяться H_2SO_4 и H_2SiF_6. Приведены примеры составов электролитов.
М. Мельникова

58087 П. Способ электролитического хромирования алюминия (Fremgangsmåte ved elektrolytisk belegning av aluminium med krom) [William Donald Maclean]. Норв. пат. 89126, 23.04.57

Электролит — р-р $CrO_3 + H_2SO_4$ ($CrO_3/SO_4^{2-} \geqslant 115:1$). Процесс электролиза отличается тем, что ванна непрерывно охлаждается таким образом, чтобы т-ра ее не превышала 15°, оптимально 4—10°, D_k = 0,062—0,140 *а/см²*.
М. Голомбик

58088 П. Электроосаждение хрома. Дин, Данн (Electrodeposition of chromium. Dean Reginald S., Dunn Holbert E.). Пат. США 2771413, 20.11.56

Cr-руду сплавляют с углем, отделяют сплав Fe, Cr и C от шлака, прокатывают сплав в тонкие пластины, которые быстро охлаждают, и растворяют полученный сплав на аноде. Электролиз имеет 2 отделения, католитом служит р-р соли Fe или Cr, анолитом — р-р $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$, к которому добавляется SO_2 для поддержания Fe в состоянии Fe^{2+}. В р-ре образуются $FeSO_4$, $CrSO_4$ и $Cr_2(SO_4)_3$. К анолиту после растворения анода добавляется феррохром для доведения pH до 1—3 и окисления Fe до Fe^{2+}, р-р нагревается до т-ры, достаточной для стабилизации зеленой модификации Cr^{3+} (80—100°), охлаждается до выпадения $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ (5°), затем кристаллизуется и $Cr_2(SO_4)_3$ и $(NH_4)_2SO_4$ отделяются от маточного р-ра, который затем вновь растворяется.
З. Соловьева

58089 П. Электроосаждение окиси урана. Лангер, Вильсон (Electrodeposition of uranium oxide. Langer Alois, Wilson Carl R.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2784486, 12.03.57

Патентуется осаждение пластичных хорошо сцепленных с основной (Ag или Mg) покрытий из окиси урана, однородных по толщине. Для этого изделия из Al или Mg (диски, трубки, проволока) очищают, активируют, покрывают тонким слоем Zn (~ 0,25 μ) и помещают в электролит — водн. р-р $(NH_4)_2C_2O_4$, содержащий ацетат или нитрат уранила. pH р-ра добавками NH_4OH доводится до 8—8,5; т-ра 75—95°; D_k = 0,5—10 *а/дм²*; аноды — Pt. Осадок состоит в основном из U_3O_8, вес осадка 0,1—5 *мг/см²*. Приведены примеры составов электролита и режима процесса.
М. Мельникова

58090 П. Метод и установка для получения местного утолщения гальванических осадков на изделиях различных видов, в особенности на столовых приборах (Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung örtlich verstärkter galvanischer Niederschläge auf Gegenständen aller Art, insbesondere für Besteckteile mit verstärkten Silberauflagen) [Württembergische Metallwarenfabrik]. Пат. ФРГ 936967, 22.12.55

Местное утолщение гальванич. осадков на изделиях достигается тем, что между анодным и катодным про-

странствами через отверстия экранирующей диафрагмы или через трубки, расположенные напротив участков катода, подлежащих утолщению, циркулирует с повышенной скоростью электролит, чем обеспечивается конц-ия силовых линий на этих участках. Движение электролита вызывается силой инжекции благодаря наличию инжекторов, вмонтированных в трубки перегородки. Электролит подается насосом, служащим одновременно для перекачки электролита из катодного пространства в анодное. Установка позволяет изменять по мере надобности сечение форсунок, их расстояние от деталей, подлежащих утолщению, перемещать анод и катод, перегородки, разделяющие их, а также форсунки. В катодном пространстве установлены вспомогательные аноды. Я. Матлис

58091 П. **Установка для нанесения гальванических покрытий на металлические листы** (Installation pour la galvanisation de feuilles métalliques) [Steel Protection Ltd]. Швейц. пат 311811, 15.02.56

Установка состоит из ряда ванн, имеющих в стенках щели для прохода металлич. листов, закрытых снаружи губами из эластичного материала, предотвращающих вытекание существенного объема электролита из ванн. Листы последовательно перемещаются из ванны в ванну с помощью роликов, смонтированных на валах и вращающихся навстречу друг другу. Вращение роликов осуществляется от мотора с помощью цепи и шестеренок, установленных на концах валов вне ванн. Приводится подробное описание установки и чертежи. Я. Матлис

58092 П. **Механизм подъема и транспортировки подвесных рам автоматических установок для поверхностной обработки изделий. Гебауэр, Хердтле** (Hub- und Transportvorrichtung für die Traggestelle von automatisch arbeitenden Anlagen zur Oberflächenbehandlung. Gebauer Karl, Herdte Gerhard) [Deinert & Co.]. Пат. ФРГ 929700, 25.07.55

Патентуется механизм подъема и транспортировки подвесных рам автоматов для нанесения гальванич. покрытий. Я. Матлис

См. также: Зависимость разрядных характеристик MnO_2 от условий ее осаждения 56887. Электродные потенциалы металлов 56860. Распределение тока в прямоуг. электролизере 56870. Вопросы теории осаждения сплавов 56871. Электролиз: расплава $ThCl_4$ 56885; Al 56886. Анализ Ni 57217. Травление Ge 56579, 56581. Концентрирование D_2O 56625. Влияние ультразвука на анодное р-рение Cu 56875. Аноды для произ-ва персульфата 56876. Анодные пленки на Al 56877. Электроокисление и электровосстановление органич. в-в 56878. Получение хлора 56884. Электрополировка и травление шлифов 57291

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

58093. **Основные тенденции развития силикатной промышленности. Шнейдер В. Е.,** Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 109—112

58094. **Диаграммы состав — свойства систем B_2O_3 — Li_2O — MeO. Мазелев Л. Я.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 227—253

Приводятся результаты изучения диаграмм состав — свойства систем B_2O_3 — Li_2O — MeO, где MeO = BeO, MgO, CaO, ZnO, SrO, CdO, BaO, PbO, а также диаграмм систем B_2O_3 — BeO — MgO; B_2O_3 — Li_2O — BeO — MgO; B_2O_3 — Li_2O — BeO — MgO + SiO_2 (Al_2O_3, ZrO_2). На основании результатов плавок определены участки стеклообразования и кристаллизации во всех исследованных системах, разработаны технологич. и температурные режимы плавок, отжига и выработки и установлена степень летучести компонентов при плавке. По результатам анализа диаграмм «состояния — свойства», петрографич. исследования продуктов кристаллизации, дифференциального термич. анализа и кривых потери веса смесей при нагревании составлены сводки процессов стеклообразования для т-р до 1200°, т. е. т-р плавления большинства стекол. Плотности исследованных стекол имели значения 1,9—4,3 *г/см*^{3}, причем характер изменения кривых плотностей стекол зависел от состава окислов и отношения суммы окислов Li_2O + MeO к B_2O_3. Значения показателей преломления для стекол исследованных систем находились в пределах 1,5—1,75. Водоустойчивость стекол, определенная методом порошка при кипячении в воде в течение 1 часа, имела значения от 96,5 до 0,2% от веса навески. Установлено, что растворимость стекла в воде уменьшается пропорционально росту отношения (MeO + Li_2O)/B_2O_3, в особенности за счет роста содержания окислов MeO, и пропорционально росту плотности стекол. Значения коэф. термич. расширения стекол находятся в пределах от 50 до $110 \cdot 10^{-7}$. Анализ кривых расширения показал, что при определенном колич. отношении Me_2O/B_2O_3 и $(Me_2O + MeO)/B_2O_3$ наблюдаются четко выраженные экстремумы, в основном совпадающие с таковыми для кривых плотностей данных стекол. Результаты физ.-хим. исследования свойств систем графически выражены в тройных диаграммах свойств. Г. Масленникова

58095. **Фазовые равновесные зависимости при температурах ликвидуса в системе FeO — Fe_2O_3 — Al_2O_3 — SiO_2. Муан** (Phase equilibrium relationships at liquidus temperatures in the system FeO — Fe_2O_3 — Al_2O_3 — SiO_2. Muan Arnulf), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 12, 420—431 (англ.)

На основе литературных данных и исследований автора (метод закалки) построена диаграмма фазового равновесного состояния при т-рах ликвидуса для системы FeO — Fe_2O_3 — Al_2O_3 — SiO_2 при различных давлениях кислорода. В данной системе в равновесии с расплавом существуют следующие кристаллич. фазы: кристобалит, тридимит, муллит (твердый р-р), шпинель (твердый р-р), $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (твердый р-р), гематит (твердый р-р), корунд (твердый р-р), $2FeO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ («железный» кордиерит), файялит и вюстит. Характерно понижение т-р ликвидуса с уменьшением давления кислорода, особенно в смесях с повышенным содержанием FeO. А. Черепанов

58096. **Влияние дисперсности высококремнеземистых силикатов натрия, гидратированных в стеклообразном состоянии, на их растворимость. Матвеев М. А.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 258—260

Приводятся результаты исследования влияния дисперсности высококремнеземистых стеклообразных силикатов натрия состава: $Na_2O \cdot 3SiO_2$ и $Na_2O \cdot 3{,}5SiO_2$ на их растворимость. Для исследования были использованы 6 фракций порошка силиката, средний размер зерен которого изменялся от 0,21 до 0,008 *см*. Установлено, что скорость перехода гидратированных высокомодульных стеклообразных силикатов натрия для одинаковых условий растворения (кол-во воды для растворения порошков и гидросиликатов было постоянным, время растворения также было постоянным и равным 0,5 часа) резко возрастает по мере увеличения их дисперсности, достигая почти 100% для фрак-

[illegible] зерен со средним диам. 80 и менее μ. При увеличении дисперсности таких гидросиликатов в 30 раз степень их растворения возрастает в среднем в 3 раза. Время растворения, равное 0,5 часа, соответствует максим. степени дегидратации силикатов натрия. Растворимость высококремнеземистых гидратированных в стеклообразном состоянии силикатов натрия в зависимости от размера зерен гидросиликата может определяться расчетным путем по приближенному ур-нию: $\lg p = ad_{\text{ср}} + b$, где p — растворимость гидросиликата в %; a и b — постоянные эмпирич. коэф., соответственно равные: $a = 0{,}32$—$0{,}33$; $b = 2{,}00$—$2{,}02$.
Г. Масленникова

58097. **Влияние количества воды на гидратацию стеклообразных щелочных силикатов постоянной дисперсности. Матвеев М. А.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 254—257

Приводятся результаты определения влияния кол-ва воды на процесс гидратации (Г) стеклообразного трисиликата натрия постоянной дисперсности. Навеска в 20 *г* порошка этого силиката подвергалась Г при различных значениях фактора Г, составлявшем 1,5, 10, 15, 20 и 25 *мг/л*. Чашка с водой и силикатом при Г погружалась в кипящую водяную баню на 2/3 своей высоты и выдерживалась в таком положении до полного испарения в ней воды. Время Г силиката в каждом опыте точно регистрировалось. По окончании опыта в продукте Г экспериментально определялось содержание гидратной воды и расчетным путем скорость, степень и модуль Г силиката. Установлено, что с увеличением фактора Г время, степень и модуль Г силиката непрерывно возрастают, достигая максим. значений при факторе Г, равном 25 *мл/г*, а скорость Г силиката уменьшается до фактора Г, равного 15 *мл/г*, при дальнейшем увеличении последнего она почти не изменяется и может быть принята за постоянную величину, равную 0,05 *г/мин*. Способность стеклообразных щел. силикатов к Г определяется коэф. K, представляющем tg угла наклона α прямых, выражающих зависимость модуля Г этих силикатов от степени их Г. Указывается, что установленная графич. зависимость между модулем и степенью Г позволяет достаточно быстро определять модуль Г ходовых силикатов и по нему определять хим. ф-лу гидросиликата, а также способность их к Г. Г. Масленникова

58098. **О потере при прокаливании некоторых видов сырья силикатной промышленности в Корее. Кан Вон До, Ли Ден Гу**, Хвахак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, I, № 6, 323—328 (кор.)

58099. **Использование и определение показателя Энслина. Подгурский** (Zastosowanie i oznaczanie wskaźnika Enslina. Podgórski Roman), Mater. budowl., 1958, **13**, № 2, 42—44 (польск.)

Так называемый «показатель Энслина» для глин $E = V \cdot 100/G$, где V — кол-во воды, поглощенной навеской глины или массы в *см*³, а G — вес высушенной при 105—110° навески в *г*, характеризует водонасыщение, а тем самым пластичность и чувствительность глин к сушке. Описан прибор Энслина и способ определения на нем E. По данным Лемана (РЖХим, 1955, 26877, 49564) и по определениям польского Института стекла и керамики, показано, что существует прямая зависимость между E и пластичностью кирпичных глин; чем больше E, тем более пластична глина и тем больше время ее безопасной сушки (без появления трещин); чем тоньше помол глины, тем больше E. Для определения рабочих свойств глин рекомендовано пользоваться определением E, требующим мало времени. Если $E > 105$, глину можно считать весьма пластичной, требующей отощения и осторожной сушки; среднепластичные глины имеют E от 70 до 105, а у малопластичных, нечувствительных к сушке и не требующих отощения, $E < 70$. С. Глебов

58100. **Способ измерения влажности: ананкиметрия. (Диаграммы гидрокривых — «изананк». Приложение к расчету сушил). Леруа** (Mesure de l'humidite: l'anankimétrie (Les diagrammes hydrographiques isanankes application au calcul des sechoirs). Leroy R.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 37, 45—57 (франц.; рез. англ., нем.)

При равном влагосодержании различные в-ва могут казаться на ощупь влажными в различной степени. Это объясняется различной природой связи влаги с материалом. В отличие от понятия влажности в-ва, определяемой высушиванием его до постоянного веса, автор вводит понятие «влагоемкости» (humidité sensible), которая эквивалентна кол-ву энергии, необходимой для высвобождения воды, удерживаемой в-вом. Это кол-во энергии, выражаемое в *кгм* на 100 *г* воды, автор называет «напряжением влаги» (contrainte de l'eau) (НВ) и выражает ф-лой: $C = 10{,}84\ T\colon \lg p_0/p$, где p_0 — давление пара при т-ре T; p — давление пара над в-вом, адсорбирующим влагу при т-ре T. Для свободной поверхности воды $C = 0$, для увлажненных в-в 0—130, очень влажных 130—260, для влажных 260—390, для сухих 390—520 и для очень сухих > 520. Для быстрого определения величин НВ автор построил диаграммы, названные им «изананками», на которых, помимо обычных линий $I - d$ диаграммы, нанесены линии равного НВ в воздухе и линии, выражающие зависимость НВ от т-ры. По «изананкам» легко следить за изменениями состояния воздуха и в-в или изделий в процессе сушки. В качестве примера построены «изананки» для песков, мергелей и глин, по которым видно, что имеется линейная зависимость между НВ и обратной величиной влагосодержания в-в и что для каждого в-ва имеется точка перелома в кривой сушки, соответствующая «крит. влагосодержанию», которое связано с изменением механизма адсорбции воды, а именно с переходом от связывания воды в виде многомолекулярных слоев к связыванию в виде мономолекулярного слоя. Диаграммы позволяют рассчитать параметры воздуха при входе в туннельные сушила таким образом, чтобы изделия выходили при постоянной влажности. Приведены общие ур-ния сушки и пример практич. применения диаграмм к сушке кирпича в туннельной сушилке. А. Говоров

58101. **Упрощенный метод определения содержания щелочей в силикатах. Соколова М. Н.**, Огнеупоры, 1958, № 3, 139—141

Метод заключается в разложении навески силиката HF (к-та) и H_2SO_4 и удалении к-т выпариванием; в растворении остатка солей и гидролитич. осаждении гидроокисей и основных солей 3- и 4-валентных металлов с помощью MgO; в определении содержания фильтрата K в форме дипикриламината K и Na — в форме Na — Zn-уранилацетата. В статье подробно изложена методика определения содержания щелочей. Библ. 11 назв. И. Михайлова

58102. **К номенклатуре и систематике глин. Эрнст, Форкель, Гелен** (Zur Nomenklatur und Systematik der Tone. Ernst Th., Forkel W., Gehlen K. von), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1958, **35**, № 2, 53—56 (нем.)

Необходимо установить номенклатуру глин, указывающую, наряду с минералогич. составом, гранулометрич. состав, и другие характеристики, определяющие основные керамич. свойства глин. Рассматриваются различные возможности такой номенклатуры. Предлагается новая номенклатура, позволяющая

обозначать глины при помощи ф-л из символов и цифр.

А. Говоров

58103. **Минералы в глинах. Ферн** (Minerals in clay. Fearn N. S.), Claycraft, 1958, 31, № 5, 144—146 (англ.)

Химический анализ глин хотя и дает полезные указания, позволяющие судить об обжиговых свойствах глин, все же совершенно недостаточен и должен сопровождаться определением минералогич. состава, который определяет их формовочные свойства, отношение к сушке и к обжигу.

А. Говоров

58104. **Исследование системы глина — вода. III — 3. Концентрация водородных ионов в глинах и других керамических сырых материалах. Сираки** (Shiraki Yoichi), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 743, 289—296 (японск.; рез. англ.)

Сообщение II см. РЖХим, 1958, 5316.

58105. **Структурно-механические свойства глинистых суспензий и паст. Верзал А. И., Жигалкович В. Ф.**, Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 183—202

Приводятся результаты исследования процессов структурообразования в водн. глинистых суспензиях и пастах важнейших типов строительных глин БССР, отличающихся между собой по генетич. признакам, хим.-минералогич. составу и технологич. свойствам. Показано, что структурно-механич. свойства дисперсных систем глина — вода зависят от минералогич. состава, степени дисперсности и величины обменной способности глинистых пород. Установлено, что гидрослюдистые и монтмориллонитовые глины могут давать качеств. глинистые р-ры, в то время как витебская, полоцкая, минская и другие даже в отмученном виде не образуют с водой качеств. структур, а полученные из них суспензии имеют низкие параметры. Сульфитно-спиртовая барда и сода в значительной степени улучшают качество водн. суспензий из последних глин. Исследованы структурно-механич. свойства глинистых паст методом погружения конуса П. А. Ребиндера с применением констант Н. Н. Агранат, М. П. Воларовича, М. Ф. Широкого. Изучено влияние обменных катионов, отощителей и температурной обработки глин на механич. прочность глинистых паст в широком диапазоне влажности. Показано, что методом погружения конуса П. А. Ребиндера можно определять пластичность глинистых пород и пластич. керамич. масс с различными технологич. добавками. Предложен графич. метод расчета пластичности глин.

Г. Масленникова

58106. **Изоморфные замещения в группе каолинитовых минералов. Юэлл** (Isomorphous replacement in the kaolin group of minerals. Youell R. F.), Nature, 1958, 181, № 4608, 557—558 (англ.)

Обнаружен шамозит, отличающийся особенно низким содержанием железа и окислов RO (1,58 вместо 2,07). По своему хим. составу он не отвечает структурной ф-ле Паулинга для коалинитов и хлоритов, ни ф-ле Залинского. На тройной диаграмме $SiO_2 — Al_2O_3 —$ RO все шамозиты находятся около линии каолинит — Ro. По-видимому, имеется изоморфное замещение Fe — Al вдоль этой линии, и возможно существование структур, промежуточных между диоктаедрич. каолинитом и триоктаедрич. «нормальным» шамозитом.

А. Говоров

58107. **Физико-химические и технологические свойства болгарских каолинов из области Русе и Нового Пазара и их применение в промышленности. Козаров** (Физико-химични и промивно-технологични свойства на нашите каолини от Русенско и Новопазарско и приложението им в индустрията. Козаров Асен Г.), Строителство, 1958, 5, № 2, 22—25 (болг.)

58108. **Удаление соединений железа из фарфоровых глин Атакуса. Мукаи, Окамото** (Mukai Sanoju, Okamoto Kenichi), Кумамото дайгаку когакубу кэнкю хококу, Techn. Repts Kumamoto Univ., 1956, 5, № 1, 51—56 (японск.)

58109. **Обогащенный аскангель. Авсаркисова А. И., Шишниашвили М. Е.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 540—542

58110. **Низкокачественные виды ипельских илов. Канцлирж** (Menejhodnotné ipel'ské íly. Kancliř E.), Stavivo, 1958, 36, № 2, 51—53 (словацк.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Дана геологич. характеристика месторождения. Приведены хим. и керамическо-технологич. свойства пород.

Из резюме автора

58111. **Литий, рубидий, цезий. Малораспространенные щелочные элементы в качестве сырья для керамики, стекла и эмали. Феттер** (Lithium-Rubidium-Caesium. Die seltenen Alkalien für Keramik-Glas-Email. Vetter Hans), Euro-Ceramik, 1956, 6, № 1, 4—8 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны свойства Li, соединения Li, Cs, Rb, встречающиеся в природе, и их месторождения.

В. Клыкова

См. также: Измельчение в шаровых мельницах 57724

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

58112. **Прогресс техники керамического производства. Ямаути**, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 741, С 301—С 306 (японск.)

Обзор.

58113. **Применение производных целлюлозы в керамической промышленности. Штавиц** (Cellulosederivate in der keramischen Industrie. Stawitz J.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1958, 35, № 2, 56—59 (нем.)

Рассматриваются физ.-хим. свойства водорастворимых метилцеллюлоз и карбоксиметилцеллюлоз, а также их действие при введении в керамич. шликер. Метилцеллюлозы являются гомеополярными, гидрофильными коллоидами, а карбоксиметилцеллюлозы — анионоактивными коллоид-электролитами. Они могут применяться для регулирования вязкости, суспензирования, стабилизации, упрочнения и склеивания. Их действие значительно зависит от состава масс и наличия электролитов. Они имеют ряд преимуществ перед природными коллоидами. Рассматриваются возможности их применения в глазурях и ангобах, пластичных массах, прессовочных массах, стеатитовых и каменных изделиях, в подглазурных и надглазурных красках.

А. Говоров

58114. **Влияние природы электролита на влагоотдачу литейного шликера. Федорова Т. Х.**, Стекло и керамика, 1958, № 1, 14—15

При введении в шликер (Ш) наряду с жидким стеклом соды изменяется не только вязкость Ш, но и его фильтрационные свойства. Опыты проводились при влагосодержании Ш 31 ± 0,5% из массы, содержащей (в %): новошвейцарской глины 25, просяновского каолина 31, фаянсового черепа 16, люберецкого песка 28. Разжижение III производилось жидким стеклом с добавкой соды в соотношении $Na_2O_{жидк. ст.} : Na_2O_{соды} = 3 : 1$; сода и жидкое стекло вводились в Ш в виде 1 н. р-ров. Определялась влагоотдача Ш при миним. кол-ве каждого электролита, необходимого для разжижения Ш (начало кривой разжижения). Приве-

дены графики разжижения. Установлено, что наиболее высокие фильтрационные свойства имеет Ш, для разжижения которого бралось жидкое стекло; при введении вместе с жидким стеклом Na_2CO_3 увеличивается необходимое для разжижения Ш кол-во Na_2O и ухудшается его влагоотдача; наибольшего кол-ва Na_2O и максим. времени фильтрования требует Ш, для разжижения которого применялся кремнекислый натрий.

И. Михайлова

58115. **Реологические свойства керамических суспензий и масс.** **Бодран** (Comportement rhéologique des suspensions et pâtes céramiques. Baudran A.), Cahier Groupe franç. études rhéol., 1957, 2, № 3, 31—41 (франц.)

Определение вязкости керамич. шликеров при помощи вискозиметров типа Энглера не отражает их технологич. свойств. Шликеры, показывающие одинаковую вязкость, могут более или менее загустевать в спокойном состоянии. Более полные показания дают вискозиметры с коаксиально вращающимися цилиндрами, позволяющие получать кривые зависимости величины сдвига от напряжения, или напряжения от времени. Изучение формовочных свойств пластичных масс еще более сложное, чем для жидких. Существующие многочисленные методы исследования не позволяют изучать изменения напряжения или сдвига от времени. Имеются приборы, дающие непосредственно кривую зависимости величины деформации на кручение от напряжения. Такие кривые очень различны для кирпичных масс и для фаянсовых или фарфоровых масс. При внезапном снятии усилия с образцов, подвергнутых скручивающему моменту, который соответствует повороту на 90° индекса установленного на свободном конце образца, наблюдается моментальный возврат индекса на 25° с последующим замедлением возврата. Это доказывает наличие эластичных свойств в пластичных керамич. массах. А. Говоров

58116. **Обрабатываемость керамических масс и ее измерение.** **Поспишил** (Zpracovatelnost keramických hmot a její měření. Pospíšil Zdeněk), Sklář a keramik, 1957, 7, № 11, 327—330 (чешск.)

Указывается на неточность существующих способов определения пластичности и на то, что решающим в реологич. состоянии какого бы то ни было материала является взаимоотношение между силой, вызывающей деформацию, и величиной или скоростью этой деформации. Эта взаимосвязь изображается в виде реологич. кривых. Для полной характеристики пластич. масс необходимы данные хода кривых с указанием границ истечения и твердости. Нортон утверждает, что обрабатываемость масс тем легче, чем деформация больше до границы прочности и чем больше границы истечения, т. е. больше сопротивляемость самовольной деформации. Мерой обрабатываемости служит произведение этих величин. Перечислены приборы и способы применения их при измерении реологич. свойств.

Д. Шапиро

58117. **Некоторые исследования по повышению механической прочности фарфоровых масс.** **Палацкий, Тюмлер** (Einige Untersuchungen zur Steigerung der mechanischen Festigkeit von Porzellanmassen. Palatzky Alfred, Tümmler Werner), Silikattechnik, 1958, 9, № 2, 68—73 (нем.; рез. англ., русск.)

В спец. керамич. литературе существуют противоречивые мнения о влиянии отдельных составляющих фарфора на его механич. прочность. Особенно спорным представляется высказанное ранее Марцалем (см. РЖХим, 1956, 33213) мнение об упрочняющем действии внутренних напряжений от остаточных зерен кварца на стекловидную фазу фарфора. Авторами статьи в производственных условиях на з-де Hermsdorf (ГДР) были поставлены сравнительные исследования по изучению механич. прочности, как фарфоровых масс, так и богатых кварцем глинистых материалов. Рациональный состав этих масс был соответственно следующий: глинистого в-ва 55; 21; 62,63; кварца 20; 54; 19,01; полевого шпата 25; 25; 18,36. Высшее значение прочности на изгиб показали масса 3-я (1168—1287 *кг/см*²) и низшее масса 2-я (780—885). На основе массы 3-й был изготовлен ряд масс с повышенным содержанием Al_2O_3 с 19,04% (в 3-й массе) до 24,15% (в 9-й) с соответственным снижением содержания SiO_2 с 69,60% до 64,45%. Увеличение Al_2O_3 осуществлялось вводом политого черепка. Эти опыты показали, что механич. прочность фарфора вопреки указаниям Марцала возрастала по мере увеличения в нем содержания глинистых материалов. Эти исследования также показали, что внутренние напряжения в черепке ведут к понижению механич. прочности фарфора, и отжигом при т-ре $\sim 650°$ механич. прочность фарфора можно повысить на 10%. С. Туманов

58118. **Симпозиум по свойствам нестехиометрических соединений. Вводная статья.** **Уайт** (Symposium on properties of nonstoicheiometric compounds. Introductory paper. White J.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 11, 553—566. Discuss., 566—568 (англ.)

Отмечается значение свойств этих соединений при р-циях в твердом состоянии вообще и с точки зрения керамики в особенности.

Рассмотрена природа дефектов в решетках ионных кристаллов и термодинамич. причины их существования. Приведены основные типы нестехиометрии (с примерами); показано их влияние на электронную проводимость и миграцию ионов; даны изменения проводимости окислов в окислительных и восстановительных условиях. А. Черепанов

58119. **Нестехиометрические окислы урана.** **Вильямс, Барнс, Такри, Меррей** (The non-stoicheiometric oxides of uranium. Williams J., Barnes E., Thackray R. W., Murray P.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 11, 608—621. Discuss., 621—623 (англ.)

Рассмотрены нестехиометрич. окислы в интервале составов $UO_2 - U_3O_8$. Особенно подчеркивается влияние на спекаемость этих окислов промежуточного кислорода, атмосферы печи и размера частиц окислов; при этом делается попытка выделить влияние на спекаемость каждого из этих факторов. Показано, что на характеристики спекания этих окислов оказывает значительное влияние отношение U : O; рассмотрены различные механизмы этого влияния. Приведены данные о летучести некоторых из этих окислов при различных условиях и при высоких т-рах. Детально описана методика изготовления образцов из указанных окислов. А. Черепанов

58120. **Структурные изменения в некоторых нестехиометрических окислах переходных элементов.** **Руксби** (Structure changes in some nonstoicheiometric oxides of the transition elements. Rooksby H. P.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 11, 581—586. Discuss., 586—589 (англ.)

Рассмотрена зависимость между изменениями кристаллич. структуры и составом окислов FeO и NiO. Степень нарушения кубич. структуры FeO, наблюдаемого при охлаждении ниже т-ры антиферромагнитного нуля (—70°), определяется конц-ией железа, которая может изменяться в широком интервале т-р. С уменьшением конц-ии железа и, следовательно, с увеличением отклонения состава от стехиометрич. FeO деформация структуры уменьшается. Аналогичные структурные изменения, хотя и менее резко выраженные, чем в FeO, наблюдаются в NiO ниже т-ры анти-

ферромагнитного нуля (250°). При исследовании влияния различных примесей в твердом состоянии на структуру NiO необычный результат показали добавки FeO. При добавке FeO в кол-ве 3 мол.% деформация структуры NiO оказывалась исчезающе малой даже при т-ре —180°. А. Черепанов

58121. Поры и желтые пятна в тонких шлифах обожженных изделий, состоящих из полевого шпата и кварца. Изучение микроструктуры фарфоровых изделий. VIII. Хамано (Hamano Kenya), Ёгё кёкайси, 1957, 65, № 736, 76—84 (японск.; рез. англ.)

Микроскопич. изучались желтые пятна (ЖП), поры (П) (их кол-во, размер), встречающиеся на изделиях. Образцы для исследования состояли из полевого шпата (97%) и кварца (3%), обжиг проводили при т-ре 1150—1450°. Найдена зависимость между размером П и условиями обжига. Распределение П и ЖП исследовались под микроскопом. При сравнении установлено заметное сходство П и ЖП. Найдена самая низкая т-ра, при которой они обнаруживаются в тонких шлифах; определен характер колебаний их размеров и формы по кривой обжига, даны характеристики их распределения; неравномерная зависимость их кол-ва и условий от обжига. В случае общего кол-ва П и ЖП может быть найдена обычная зависимость между их кол-вом и условиями обжига. Установлено, что изменение объема ЖП с поднятием т-ры и выдержкой во времени аналогично П, содержащим водяные пары, воздух и др. газы. Размер небольших желто-коричневых частиц, включенных в ЖП, не изменяется с условиями обжига, но изменяется с условиями размола; компактность заполнения ЖП крайне нерегулярна. Вид маленьких желто-коричневых частиц сходен с таковым от абразивных порошков, используемых при шлифовке шлифов. ЖП не обнаруживаются в порошке образцов, изучаемых методом погружения в масло. Содержание Fe_2O_3 в сырых материалах, используемых для этих экспериментов, слишком низко, чтобы вызвать образование такого количества ЖП. Осаждение углерода на образцах во время обжига исключается. Установлено, что ЖП не обязательны в обожженных черепках, но они образуются из П, заполняющихся абразивным в-вом, таким, как карборунд или корунд, применяемый при шлифовке тонких шлифов. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 22099. И. Михайлова

58122. Электротехнический фарфор из местного сырья. Николае, Маркус (Porțelan electrotehnic cu materii prime din țară. Nicolae Maria, Marcus Bruno), Electrotehnica, 1957, 5, № 9, 281—283 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Попытки использования пегматита из района Оршова для получения электротехнич. фарфора не привели к положительным результатам вследствие того, что общее содержание окислов в нем составляет ~ 9% при соотношении K_2O/Na_2O, равного 1 : 1, причем диэлектрич. потери полученного фарфора превышали $500 \cdot 10^{-4}$. При увеличении т-ры до 80° они составляли $3500 \cdot 10^{-4}$. Пегматит из района Карансебеш оказался более приемлемым для вышеуказанных целей, так как соотношение K_2O/Na_2O составляет по крайней мере 4 : 1 при общем содержании окислов 11—12%. Значение диэлектрич. свойств и диэлектрич. постоянная образцов из вышеуказанного сырья при 20 и 100° находятся в норме. На основе проведенной работы была разработана рецептура получения качеств. электротехнич. фарфора из местного сырья с т-рой обжига 1300°. Приводятся характеристики получаемого фарфора. Я. Матлис

58123. О спекании электроизоляционной керамики и получении изделий с минимальной пористостью. Булавин И. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 133—144

Приведены результаты исследований по кинетике спекания корундовой керамики на основе 3-компонентных плавней в системе $CaO - BaO - SiO_2$. Для спекания без рекристаллизации установлена зависимость между кол-вом плавней ($V_{пл}$), необходимых для полного спекания, начальной пористостью сформованных изделий (V_n) и содержанием Al_2O_3 в жидкой фазе (K) : $V_{пл} = (1 - K) : (1/V_n + K)$. Объем жидкой фазы, необходимый для получения изделий с миним. пористостью при жидкофазном спекании, составляет ~ 90% пустот между зернами исходной кристаллич. фазы. Дано ур-ние кинетики образования жидкой фазы при спекании с частичным растворением Al_2O_3. Установлена зависимость времени, необходимого для образования жидкой фазы, достаточной для заполнения всех промежутков между зернами кристаллич. фазы от среднего их диаметра, величины K и коэф. диффузии Al_2O_3 в расплав. Показано, что спекание на основе стеклофазы, предварительно насыщ. Al_2O_3, по сравнению со спеканием с попутным растворением кристаллич. фазы, происходит быстрее примерно в 2 раза. Однако такой способ получения стекловидной фазы в спекающейся керамике связан с уменьшением содержания кристаллич. фазы в исходных образцах, увеличением относительной усадки и большей склонностью изделий к деформации при прочих равных условиях. А. Черепанов

58124. Разработка керамических изоляционных материалов для применения при высоких температурах. Кингери, Клейн, Мак-Куорри (Development of ceramic insulating materials for high-temperature use. Kingery W. D., Klein J. D., McQuarrie M. C. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, N HT—15, 6 pp., ill.) (англ.)

С точки зрения высокотемпературной изоляции рассмотрены факторы (излучение материала; содержание, размер и характер пор; гранулометрия исходного материала; структура и соотношение фаз), влияющие на теплопроводность одно- и двухфазных керамич. составов из Al_2O_3, MgO, BeO, SiO_2 и др. в интервале 1200—2200°. Для высокотемпературной изоляции рекомендуется избегать применения тонкодисперсных порошков, особенно в случае спекающихся материалов. В качестве порошков, дающих оптимальные результаты, рекомендуется монодисперсная фракция между —200 и +250 меш. Проблемой изоляционного кирпича для высоких т-р является его получение с высокой пористостью (~50%) при малом, но устойчивом размере пор; для достижения этого условия используемый материал должен обладать ограниченной тенденцией к спеканию до 2200°, а следовательно, иметь высокую степень чистоты и монодисперсности исходного материала. Указано на получение изоляционного кирпича из трудноспекаемой высокочистой магнезии с интервалом частиц —200 +200 или —200 +250 меш при введении в ее состав при формовании выгорающего при обжиге компонента для образования структуры с сообщающимися порами. Обнадеживающим методом получения формованных изоляционных изделий для высоких т-р является получение с ориентированным направлением пор. При этом в направлении удлинения пор изделие имеет высокую прочность, а в направлении нормальном к удлинению пор — низкую теплопроводность. Приведены данные о теплопроводности ряда окислов при различных т-рах. А. Черепанов

58125. Конденсаторы сверхмалых размеров с применением тонкой пленки из титаната бария. Ханс

Сабуро, Эрэкуторониkусу, 1958, 3, № 2, 141—143 (японск.)

58126. **Влияние небольших добавок окиси магния на некоторые керамические материалы на основе титаната бария с высокой диэлектрической проницаемостью.** Плесснер, Уэст (The effect of small additions of magnesia on some high-permittivity ceramics based on barium titanate. Plessner K. W., West R.), J. Electron. and Control, 1958, 4, № 1, 51—57 (англ.)

Было изучено влияние добавки 0,5% MgO к смесям, содержащим 12,5, 9, 5, 2 и 0% $CaZrO_3$, остальные $BaTiO_3$; в смеси с 2% $CaZrO_3$ вводили 0,25 и 1% MgO; определяли т-ры спекания, обеспечивающие получение максим. об. веса, размеров решеток кристаллов и соответствующую им теоретич. плотность, кажущуюся пористость, зависимость диэлектрич. проницаемости ε от т-ры, по которой устанавливали значения ε макс (точки Кюри) и соответствующей ей т-ры. Добавки MgO увеличивают об. вес, снижают кажущуюся пористость, увеличивают размеры решеток кристаллов и резко снижают точку Кюри. Напр., добавка 0,5 MgO к смеси 5% $CaZrO_3$ — 95% $BaTiO_3$, при одинаковой т-ре обжига 1415°, привела к увеличению об. веса с 5,60 до 5,76 *г/см³*, снижению кажущейся пористости с 5,5 до 1,9% и снижению точки Кюри с 95 до 24°. Добавка MgO при равной конц-ии оказывается в шесть раз более эффективной для снижения точки Кюри, чем при введении $BaZrO_3$, $BaSnO_3$ или $SrTiO_3$. Показано, что ионы Mg, по-видимому, входят в кристаллич. решетку, замещая места Ba или Ti. Растворимость MgO в смесях $CaZrO_3$-$BaTiO_3$, по-видимому, ограничена, о чем свидетельствует тот факт, что смещение точки Кюри при 1% MgO менее значительно, чем при 0,5%. Выдвигаются три гипотезы природы влияния MgO на улучшение спекаемости смесей: образование жидкой стеклофазы на основе низкоплавкой эвтектики (1345°) MgO и примесей SiO_2 и Al_2O_3, присутствующих в исходных материалах; с введением MgO в кристаллич. решетке образуются свободные места, облегчающие образование твердых р-ров; присутствие MgO замедляет рост зерен кристаллов, что способствует увеличению плотности. В. Злочевский

58127. **Влияние химических факторов на форму гистерезисной петли В/Н, коэрцетивность и время перемагничивания в ферритах.** Гудинаф (The influence of chemistry on B/H loop shape, coercivity and fluxreversal time in ferrites. Goodenough John B.), Proc. Instn Electr. Engrs, 1957, B104, Suppl. № 7, 400—411. Discuss., 433—435 (англ.)

Обзор. Библ. 38 назв. В. Реутский

58128. **Керамопластики — заменитель слюды.** Дю-Бойс (Ceramoplastics — successor to micas? DuBois J. H.), Design Engng, 1958, 4, № 1, 40—43 (англ.)

В конструкциях предохранителей обычно используется слюда. Однако способность ее к выделению газов при повышенных т-рах ограничивает области ее применения, открывая новые возможности для использования керамопластиков (КП). Керамопластич. материалы и стеклосвязанная слюда найдут более широкое применение в будущем, чем органич. материалы и керамика. КП характеризуются абс. стабильностью размеров, возможностью соединения их с металлич. деталями, сопротивлением радиационному эффекту, отсутствием коронарного эффекта и выделением вредных паров при использовании их в условиях высокого давления или вакуума при повышенных т-рах. Новый керамопластич. материал Supramica 560 рекомендуется использовать в условиях эксплуатации до 500°. Supramica 560 характеризуется следующими показателями: фактор рассеивания (1 мегацикл) 0,0035; диэлектрич. постоянная (1 мегацикл) 6,8; фактор потерь (1 мегацикл) 0,024; объемное сопротивление (*ом см*) $5 \cdot 10^{13}$; уд. в. 2,8; водопоглощение (%) нулевое; твердость по Роквеллу 125; термич. расширение (на град. С при 20°) $13 \cdot 10^{6}$, прочность при изгибе 952,5 *кг/см²*. Этот КП обладает сопротивлением действию радиации. Он не изменяет своих размеров и твердости при воздействии γ-фотонов и нейтронов. Описываются различные конструкции предохранителей, изготовленных из КП. Г. Масленникова

58129. **Вибрационный метод прессования металлических и керамических порошков.** Белл, Диллендер, Ломинак, Маннинг (Vibratory compacting of metal and ceramic powders. Bell William C., Dillender Richard D., Lominac Harold R., Manning Edward G.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 11, 396—404 (англ.)

Увлажненные порошки Al_2O_3, смесь порошков Cr и Al_2O_3, а также порошкообразного TiC + Ni подвергались двухстороннему вибрационному воздействию штампов пресса. На штампах были установлены пневматич. вибраторы. Продолжительность вибрационного уплотнения 10—50 сек. Применялись 2 типа вибраторов: низкочастотный и высокочастотный. При уменьшении влажности прессуемого материала плотность его возрастает (при одинаковом времени прессования). Изучалось также влияние гранулометрич. состава прессуемых порошков на их плотность для смесей металлич. Cr и Al_2O_3, для чистого Al_2O_3 и для смеси металлич. Ni с TiC. Параллельно с формовкой образцов по виброметоду производилась формовка образцов из Al_2O_3 (100%) на гидравлич. прессе под давл. 3350 *кг/см²*. После обжига при 1900° производилось сравнение свойств обоих образцов, причем они оказались очень близкими. Преимущество виброметода состоит в возможности получить изделия с такими же свойствами, как у изделий, полученных по методу гидростатич. прессования, но он проще и быстрее и позволяет прессовать изделия любой сложной формы и не требует применения связующих в-в.

Л. Плотников

58130. **О жидкостном спекании корундовой керамики.** Будников П. П., Булавин И. А., Захаров И. А. Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технолог., 1958, № 1, 168—172

Изучалась зависимость спекания корундовой керамики от состава и кол-ва жидкой фазы. В качестве исходных материалов применялись: электроплавленный корунд с величиной зерен 3—5 μ и 30—50 μ (эта фракция составляет 39—42%) и для фракции 60—80 μ ∼ 45%. Если кол-во жидкой фазы не превышает объема пустот между зернами первичной кристаллич. фазы, то вспучивания изделий не происходит даже при сверхскоростных режимах обжига. Скорость спекания корундовых масс с разными плавнями на основе исследования зависит от вязкости первичного расплава и изменения соотношения вязкости и поверхностного натяжения при дальнейшем растворении Al_2O_3 в расплаве. В результате проведенной работы установлена возможность получения высокопрочного корундового материала при относительно низких т-рах обжига ∼ 1400—1500°. С. Туманов

58131. **Характеристика спекаемости порошков окислов: 1. ВеО.** Куэрк, Мозли, Даккуэрт (Characterization of sinterable oxide powders: 1. BeO. Quirk J. F., Mosley N. B., Duckworth W. H.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 12, 416—419 (англ.)

Различные порошки BeO, полученные термич. разложением $Be(OH)_2$, показали широкий интервал спекаемости. Необходимые т-ры спекания до теоретич.

плотности спрессованных при 7000 *кг/см*^{2} образцов находились в интервале от 1260 до 1760°. Для этих порошков, прокаленных в воздухе при 400, 800, 1000 и 1200°, были определены параметры решетки, уд. поверхность, показатели преломления и термич. разложение. Несмотря на значительные изменения в этих свойствах их связи со спекаемостью установить не удалось. Оказалось, что весьма большое влияние на спекаемость оказывают окклюдированные и поверхностные примеси. А. Черепанов

58132. Плотная, пористая и щелочеустойчивая керамика из гранита. Кайнарский И. С., Сидоров Н. А., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 165—171

Описываются свойства синтезированной цинковой шпинели — ганита состава $ZnAl_2O_4$ и изготовленной из нее плотной и пористой керамики. Установлено, что средний коэф. термич. расширения ганита для интервала т-р 20—1000° составляет $0{,}96 \cdot 10^{-5}$. Предел прочности при изгибе 470—537 *кг/см*^{2}, сопротивление удару 3,9—4,2 *кг · см* на 1 *см*^{2}, т. е. в полтора раза выше, чем величины разрушающей работы для плиток для полов из каменного товара. Ганит растворяется в кипящей H_2SO_4, его кислотоустойчивость не превышает 94%, но ганит достаточно стоек к действию конц. р-ров едких щелочей. Разработан метод изготовления из ганита щелочеустойчивой пористой керамики (фильтров). Путем введения в состав шихты ганитового шамота выгорающих добавок и 2% TiO_2 получена керамика с пористостью 46—49% и высокой прочностью при сжатии от 400—500 до 1300—1500 *кг/см*^{2}. За счет зернистости выгорающей добавки возможно изменять как кол-во, так и размер пор. Указывается, что пористая керамика из ганита может быть использована как щелочеустойчивый фильтрующий материал с малым сопротивлением и большой производительностью при фильтровании. Г. Масленникова

58133. Образование с течением времени волосяных трещин на пористой керамике. Менцль (Die zeitliche Haarrißbildung auf poröser Keramik. Menzl Karl), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1958, 91, № 3, 49—50 (нем.)

Волосяные трещины на пористой керамике появляются тут же после политого обжига, при механич. транспортировании товара, вскоре после политого обжига, при повторных нагреваниях и после длительного промежутка времени при хранении на складах или в употреблении. Первые четыре случая связаны с несоответствием коэф. расширения черепка и глазури, последний случай, согласно Шурехта, связан с расширением черепка вследствие поглощения им влаги. С. Туманов

58134. Применение фотомеханических процессов в производстве керамической декалькомании. Адроженко Е. А., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-та полигр. пром-сти, 1956, 4, 61—70

Условия изготовления керамич. декалькомании (пудраж жесткими керамич. красками) исключают применение особо мелких растров. В работе применялись растры с линиатурой в 24, 30, 36, 48 и 54 линий на 1 *см*. Лучшими оказались растры в 24 и 30 лин./см. Шкалы цветового охвата показали, что тремя основными красками можно получить широкий цветовой охват. Существующая многокрасочность керамич. декалькомании, изготовляемой хромолитографским способом, может быть с 12—10 сокращена до 8—4. Установлена возможность печатания декалькомании офсетным способом. С. Туманов

58135. К испытанию и оценке морозостойкости керамических изделий. Брейер (Zur Prüfung und Beurteilung der Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse. Breyer H.), Schweiz. Tonwaren-Ind., 1956, 59, № 9, 8—10 (нем.)

Испытание морозостойкости (М) кирпича и черепицы в морозильной камере не отражает природных условий их службы. При оценке М по коэф. насыщения в том виде, как это принято в настоящее время, не принимается во внимание физ. сущность процесса разрушения при замерзании пропитанных водой керамич. материалов. Предлагается изменить процесс испытания М следующим образом: 1) увеличить время насыщения образцов водой при нормальном атмосферном давлении с 3 до 5 суток; 2) после насыщения в нормальных атмосферных условиях образцы вакуумировать; 3) вакуумированные образцы подвергать насыщению водой под давл. 150 *ати* в течение 24 час. Внесение таких изменений основано на том, что после 5-суточного насыщения водой при нормальном атмосферном давлении образцы черепицы впитывают $A = 8\%$ воды. После вакуумирования и последующего насыщения под давл. 150 *ати* в течение 24 час эти же образцы впитывают дополнительно еще 3,1% воды, таким образом $A_Д = 11{,}1\%$. В связи с этим коэф. насыщения следует считать отношение: $A : A_Д = 8 : 11{,}1 = 0{,}72$. Это отношение свидетельствует о том, что при нормальных условиях лишь 72% пор заполняется водой. Расширение воды при замерзании составляет 1/11 первоначального объема, таким образом в испытуемом материале льдом заполнится $72 + 7{,}2 = 79\%$ объема пор, а 21% пор остается свободным и может быть заполнен при увеличении объема замерзающей воды, предотвращая разрушение изделия. Исходя из этого можно повысить границу М с 0,8 до 0,9 и изделия с коэф. насыщения меньше 0,85 считать морозостойкими, с коэф. насыщения от 0,85 до 0,9 — средней М и более 0,9 — неморозостойкими. См. также РЖХим, 1957, 51940. Т. Ряховская

58136. Последние результаты изучения морозостойкости керамических изделий. Альвизе, Лиже (Derniers résultats dans l'étude de la résistance au gel des produits de terre cuite. Alviset L., Liger C.), Terre cuite, 1957, № 43, 31—52. Discuss., 52—53 (франц.)

58137. Пароувлажнение глинистых масс при производстве керамических строительных материалов. Тончев (Парооблажняване на глинени маси при производство на керамични строителни материали. Тончев Лозю), Строителство, 1958, 5, № 1, 21—26 (болг.)

58138. Пароувлажнение глиняных масс паром высокого давления и температуры при пластическом способе формования. Грималь (Malaxage et façonnage des argiles à haute température par la vapeur d'eau à haute pression. Grimal Marcel), Terre cuite, 1957, № 43, 9—17. Discuss., 17—20 (франц.)

58139. Проверка свойств кирпича с помощью звукового метода. Ясунами, Фукуи (Yasunami Wataru, Fukui Takehiro), Кумамото дайгаку когакубу кэнкю хококу, Techn. Repts Kumamoto Univ., 1956, 5, № 1, 1—4 (японск.)

58140. Усовершенствование строительного кирпича. Часть III. Кирпичи и кирпичная кладка в Германии. Баттеруэрт, Фостер, Уэджвуд (Development of the fired — earth brick. Part III. Bricks and brickwork in Germany. Butterworth B., Foster D., Wedgwood H. R.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 10, 529—550. Discuss. 551—552 (англ.) Часть II см. РЖХим, 1957, 23940.

58141. Изготовление кирпичей и блоков из золы теплоцентрали. Манолеску, Джорджеску, Дживулеску (Cărămizi şi blocuri din cenuşă de termocentrală. Manolescu Ovidiu, George-

cu Nicolae, Givulescu Iulian), Rev. căilor ferate, 1958, 6, № 1, 17—23 (рум.)

58142. **Борьба с выцветами на керамических изделиях. Амрейн** (La lutte contre les efflorescences des matériaûx de terre ciute. Amrein E.), Terre cuite, 1957, № 43, 21—28. Discuss., 28—29 (франц.)

58143. **Применение отходов нефелиновых сиенитов в массах для канализационных труб. Вильсон, Кёниг** (Use of nepheline syenite tailings in sewer-pipe bodies. Wilson Robert C., Koenig C. J.), J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, № 1, 33—39 (англ.)

Для улучшения спекаемости и физ. свойств канализационных труб, изготавливаемых из огнеупорных или сланцевых глин различных месторождений, были использованы в качестве флюсующих добавок отходы нефелиновых сиенитов (НС) (—30 меш) с повышенным содержанием Fe_2O_3 (2—3%), образующиеся на операциях магнитной сепарации НС месторождения Нефтон (США). Благодаря высокой активности этих отходов добавки можно вводить в небольших кол-вах, что, в сочетании с низкой стоимостью отходов, оказывается экономически выгодным. Указанные отходы предварительно измельчали для получения добавок грубого (91,5% проходит через сито 325 меш) или тонкого помола (98,65% через то же сито). Добавки в виде отходов грубого помола вводили в кол-ве 3 и 6%, тонкого 5 и 10%. При введении указанных добавок и обжиге образцов при конусе 02 (1110°) или выше снижается водопоглощаемость, увеличивается прочность при изгибе, удлиняется температурный интервал спекания масс и увеличивается тепловое расширение: последнее оказывается тем значительнее, чем ниже т-ра обжига; одновременно снижается содержание в черепке свободного кварца. В случае обжига образцов при т-ре ниже конуса 02 добавки оказывают благоприятное влияние на свойства сырца (сокращается воздушная усадка, улучшается формуемость), действуя аналогично шамотному наполнителю. Промышленный выпуск канализационных труб из массы с 5% измельченных отходов НС (марки В-200), обожженных при конусе 3 (1190°), подтвердил лабор. результаты в части снижения водопоглощения и повышения прочности; при этом было отмечено значительное снижение брака труб по трещинам, что, по-видимому, связано с сокращением воздушной усадки и снижением содержания свободного кварца (в связи с отсутствием последнего в НС и с частичным растворением кварца, содержащегося в глинах, добавками НС). В. Злочевский

58144. **Возможности использования отечественных залежей слюдяного сланца в качестве сырья для производства кровельной порошковой засыпки. Вельго** (Możliwości wykorzystania krajowych złóż łupku mikowego jako surowca do produkcji posypki papowej. Wielgo Feliks), Mater. budowl., 1958, 13, № 3, 75—83 (польск.)

58145. **Спекание сырья, применяемого для строительной керамики. Гилберт** (Sintering and vitrification characteristics of fireclays and other raw materials used in the heavy clay industry. Gilbert W.), Ceramics, 1958, 9, № 108, 21—26, 28 (англ.)

Нагрев глин вызывает миграцию ионов между соседними частицами компонентов, уплотнение, достигающее максимума ~1250° и сопровождающееся расширением. Появление жидкой фазы расплава способствует изменениям структуры, миграции ионов и т. д. Механич. свойства определяются как жидкой фазой, так и плотностью упаковки зерен. При охлаждении температурный перепад обратен перепаду вязкости в изделиях. Контроль скорости охлаждения очень важен. Необходимо учитывать влияние окружающей газовой среды. Указываются технологич. схемы для произ-ва различных видов строительной керамики и огнеупоров. А. Говоров

58146. **Обжиг керамических изделий в гоффманской печи на природном газе. Накопленный опыт и перспективы. Расс, Мерьенн** (La cuisson en four Hoffmann au gaz naturel du sud-ouest. Essais réalisés et perspectives d'avenir. Rasse M., Merienne J.), Terre cuite, 1958, № 44, 3—24. Discuss., 24-25 (франц.)

58147. **Новые печи в производстве кирпича и черепицы. Люка** (Nouveaux fours en briqueteriestuileries. Lucas J.), Terre cuite, 1958, № 44, 35—49, Discuss., 49—50 (франц.)

58148. **Примеры использования сушилок S.P.P.F.T.C. Люка** (Exemples d'application des séchoirs S.P.P.F.T.C. Lucas J.), Terre cuite, 1958, № 44, 27—34 (франц.)

58149. **Заметки о выборе и работе вентиляторов на кирпичных заводах.**— (Notes on selection and operation of brickworks fans.—), Brit. Clayworker, 1958, 66, № 789, 295—299 (англ.)

Анализируются условия работы вентиляторов (В), применяемых для создания тяги в обжигательных печах и для удаления теплоносителя из камер охлаждения. Поскольку В работают непрерывно, важное значение, с точки зрения экономики, имеет правильный выбор электрич. двигателя: он должен быть полностью нагружен, когда В работает при нормальной т-ре воздуха или газа; предпочтительно двигатель должен быть синхронного типа, 1500 об/мин. Излагаются вопросы статич. напора, потребляемой мощности, к.п.д., влияния колебаний т-ры и скорости, сопротивления вентиляционной системы, измерения мощности и потока. Приводятся практич. примеры расчетов и выбора В. В. Злочевский

58150. **Применение микроскопа для контроля огнеупорных материалов. Чжу Пэй-нань,** Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 2, 73—75, 76; № 3, 114—115 (кит.)

Обзор по исследованию глиняных и силикатных огнеупоров. З. Либерман

58151. **Факторы, влияющие на размеры обожженных глиняных изделий, в частности огнеупорных. Эдуардс** (Some factors having an influence on the fired dimensions of clay ware — with special reference to firebricks. Edwards C.), Claycraft, 1957, 30, № 9, 468—472; № 10, 548—549 (англ.)

Отмечаются следующие факторы: длительность выдержки при максим. т-ре обжига, неравность в распределении т-р по сечению печи в различных зонах, особенно в пределах т-р 500—600° и 900—1100°, когда глина дает максим. усадку, атмосфера печи (в пределах 500—1000°, необходимо иметь достаточный избыток воздуха для выгорания естественных органич. примесей в глине), неравномерность распределения давления в процессе обжига, особенно в фасонном припасе. Вакуумированная масса по сравнению с невакуумированной дает разную усадку. С. Туманов

58152. **Лаборатория по испытанию огнеупорных материалов в Гамбурге. Петшиковский** (Laboratorium badaw' ze ognioodporności materiałów w Hamburgu. Pietrzykowski Jerzy), Mater. budowl., 1958, 13, № 3, 74—75 (польск.)

58153. **Бескатковое смешение динасовых масс. Таубин Г. Б.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т огнеупоров, 1956, № 1, 46—55

С целью сокращения затрат на ремонты смесительных бегунов (СБ) на з-де им. Ленина были проведены работы по бескатковому смешению динасовых масс. Для этого со СБ были сняты катки и взамен их на существующих параллелях для скребкодержателей установлены неподвижные гребки, корытообразного вида с радиусом кривизны 90 *мм*, под углом, который

наилучшим образом способствует смешению масс с добавками. Опыты показали, что динасовые массы, обработанные на бескатковых СБ, хорошо прессуются без перепрессовки при влажности 7,5% (на 1—1,5% выше нормативной), что объясняется благоприятной укладкой зерен массы и уменьшением упругого последействия. Даются технологич. режимы бескаткового смешения. Свойства динаса не ухудшаются и полностью удовлетворяют ТУ 871. Потребление мощности сокращается с 55 при катковом до 26 *квт* при бескатковом смешении; переделка СБ очень проста, достигаемая экономия составляет 2 руб. 34 коп. на 1 *т*. Переход СБ на бескатковое смешение целесообразен и для хромомагнезитовых масс, так как при катковом смешении хромитовая составляющая излишне измельчается, что ухудшает зерновой состав. В. З.

58154. **Испытание сводового безобжигового магнезитохромитового кирпича. Охримович Б. П., Прибытков А. Е., Узберг А. И., Румм П. А.**, Сталь, 1958, № 2, 126—130 (рез. англ., франц., нем.)

Магнезитохромитовый сводовый безобжиговый кирпич (МХСБК) (MgO 69,5%, Cr_2O_3 10,5%) произ-ва з-да «Магнезит» был испытан в своде распорно-подвесной конструкции 130-*т* мазутной мартеновской печи и в сводах 8 и 15-*т* электропечей на Златоустовском металлургич. з-де. По сравнению с обожженным МХСБК имеет более низкие показатели т-ры деформации под нагрузкой и термостойкости, однако исключение операции обжига в произ-ве МХСБК позволяет значительно увеличить его выпуск и снизить стоимость кирпича по сравнению с обожженными в 1,7—2 раза. Испытания показали, что по своему характеру износ МХСБК в сводах сталеплавильных печей не отличается от износа обожженного кирпича и происходит путем постепенного скалывания по мере образования зональности и возникновения разрушающих напряжений. Скорость износа МХСБК в сводах мартеновских печей на 1—9%, а электропечей — в 2 раза выше, обожженного. Основной причиной удовлетворительной стойкости МХСБК в сводах электропечей является низкая его термостойкость, приобретающая решающее значение в условиях резкого падения т-ры свода после каждой плавки. В участках максим. износа сводов мартеновских печей и для подвески следует применять обожженный кирпич, а МХСБК экономически целесообразно использовать на остальных участках. Необходимо дальнейшее повышение качества МХСБК и изыскание оптимальных условий его эксплуатации. В. Злочевский

58155. **О хромомагнезитовых огнеупорах Японии. Вада**, Тайкабуцу когё, Refractories, 1957, № 39, 156—159 (японск.)

58156. **Поведение плавлено-литых циркономуллитовых изделий при нагревании. Маранц А. Г., Каменчик А. Э.**, Стекло и керамика, 1958, № 1, 16—18

Приведены результаты изучения поведения циркономуллитового бруса Ереванского з-да при нагревании до т-р 1300, 1400, 1500, 1600 и 1700° в пламенной лабор. печи в течение 30—32 час. с выдержкой при конечной т-ре 4 часа. Установлено, что при этом из циркономуллита с содержанием флюсующих окислов ($TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + RO + R_2O$) ~6,5—7% вытекает значительная часть стеклофазы. Кол-во вытекшего стекла зависит от т-ры и достигает максим. значения при 1600—1700°; при этом истинная пористость огнеупора с 1—2,7% возрастает до 17,3—25,9%, что снижает его стойкость в эксплуатации. Рекомендовано установить предельно допустимые кол-ва флюсующих окислов в плавленых циркономуллитовых изделиях $\leqslant$4,3—4,5%. Г. Масленникова

58157. **Ошлакование огнеупоров золой бурого угля. Грант** (The slagging of refractories by brown coal ash. Crant K.), Austral. J. Appl. Sci., 1957, 8, № 4, 323—334 (англ.)

В лаборатории промышленной химии (Мельбурн, Австралия) было подвергнуто исследованию на взаимодействие с золой бурого угля 18 видов австралийских и 5 английских огнеупоров, из которых 1 динасовый, 12 полукислых, 4 шамотных и 4 высокоглиноземистых (48,6—78,4% Al_2O_3), с пористостью 17,2—55,8%. Состав золы (на прокаленное в-во, в вес.%): SiO_2 26,7, Al_2O_3 24,6, $Fe_2O_3 + FeO$ 19,6, $CaO + MgO$ 14,3, R_2O 2,9, SO_3 10,7; т-ра плавления золы 1300°. Поверхность опытных огнеупоров (образцы 75 × 50 *мм*) покрывали 10 *г* золы и выдерживали их в печи при 1200, 1300 и 1400° в течение 100 час., после чего образцы распиливали, изготовляли тонкие шлифы перпендикулярно к верхней плоскости кирпичей и подвергали срезы и шлифы макро- и микроисследованию для определения глубины проникновения шлака и минералогич. состава кирпичей в разрезе. Наибольшая глубина проникновения шлака (при 1400° — 15 *мм*) наблюдалась для динаса, за ним следуют полукислые кирпичи, шамотные и, наконец, высокоглиноземистые; последние также поглощают шлак, но образуют с ним весьма малое кол-во расплава и являются наиболее шлакоустойчивыми. Прямой зависимости шлакопроникновения от пористости не обнаружено. С. Глебов

58158. **Исследование гидратации магнезитовой массы и ее влияния на спекание изделий в обжиге. Кайнарский И. С., Назаренко Н. Д.**, Огнеупоры, 1957, № 9, 392—398

Экспериментально показано, что вылеживание увлажненной массы из саткинского спекшегося магнезита увеличивает пористость магнезитового кирпича после сушки и обжига. При вылеживании происходит частичная гидратация MgO и образование коллоидов $Mg(OH)_2$. Последние, препятствуя сближению частиц при прессовании, создают дополнительную пористость при сушке. Повышение давления прессования вызывает частичное отжатие коллоидно-связанной воды и сокращает прирост пористости. Зависимость пористости от давления P можно выразить ф-лой: $v\sqrt[n]{P} = K$, где n и K — постоянные. При обжиге кирпича рекристаллизация периклаза из дегидратированной MgO протекает при более низких т-рах и с большей усадкой, чем рекристаллизация периклаза из спекшегося магнезита. В результате происходит отрыв зерен MgO от зерен периклаза из спекшегося магнезита и увеличение пористости кирпича. Н. Маракуева

58159. **Химизм разрушения хромомагнезитовых огнеупоров в процессе их службы в вельц-печах. Давидсон А. М., Полквой П. А., Рашин Г. А.**, Огнеупоры, 1957, № 9, 417—425

Основной причиной относительно малой стойкости хромомагнезитовых огнеупоров в кладке вельц-печей при произ-ве ZnO является хим. разрушение шпинель-форстеритовой связки огнеупора в результате миграции в нее из настылей окислов Fe и SiO_2 и образования в связи с этим легкоплавких минер. фаз (оливина, фаялита и др.). Малую хим. стойкость в огнеупоре имеют агрегаты из зерен периклаза, разрушающиеся вследствие образования форстерита и магнезиоферрита и последующего частичного растворения их и периклаза в расплаве. Зерна хромита изменяются мало. Н. Маракуева

58160. **Влияние некоторых технологических факторов на свойства каолиновых легковесных огнеупоров. Циглер В. Д., Белуха П. Г., Шахнович И. Г.**, Огнеупоры, 1958, № 1, 5—11

Исследовано влияние различных технологич. факторов на свойства каолиновых легковесных огнеупоров (КЛО) полусухого прессования с выгорающими добавками (ВД) (кокс или термоантрацит). Огнеупорность изделий снижается при увеличении в шихте кол-ва ВД. Каждые 10% ВД с зольностью $\leqslant 10\%$ снижают огнеупорность на $\sim 5°$. Из каолинового шамота ($\sim 60\%$), каолина и ВД (в кол-ве $\geqslant 35\%$) возможно изготовить КЛО с об. в. $\sim 1,3$ *г/см³*. Показано, что основными технологич. факторами, обеспечивающими получение КЛО с $\sigma_{сж} > 40$ *кг/см²*, являются влажность масс ~9,5%, давление прессования ~ 200 *кг/см²* (об. вес сырца должен быть $\geqslant 1,95$ *г/см³*); степень отощения ~60%, зерновой состав шамота ($\leqslant 1$ *мм*) и т-ра обжига $\sim 1400°$. Г. Масленникова

58161. **Производство бесшамотного полукислого кирпича на заводе «Красная звезда». Грицаенко В. Я.**, Огнеупоры, 1958, № 2, 95—96

Проведена работа по замене шамотного боя кварцевым песком (КП) Кондратьевского месторождения в произ-ве полукислого нормального кирпича по пластичному методу. КП (марка КК) содержит (в вес.%): $SiO_2 \geqslant 85$, $Fe_2O_3 \leqslant 0,5$; состав шихты (в %): глина Ч-П 21,5, каолин Владимировский ВЛ-1 23,5, КП 55; кол-во зерен > 2 *мм* 8; кирпич отвечает требованиям ГОСТ 4873-49: SiO_2 71,6, $Al_2O_3 + TiO_2$ 24,4, Fe_2O_3 0,8; кажущаяся пористость 25,3%, $\sigma_{сж}$ 200 *кг/см²*. И. Михайлова

58162. **Испытание абразивной твердости материала при помощи отпечатка. Гродзинский** (Testing indentation and abrasive hardness of hard materials. Grodzinski P.), Industr. Diamond Rev., 1957, 17, № 198, 86—88, 90, 92—96 (англ.)

Обзор литературы и работ автора по вопросам: микротвердости, износоустойчивости к истиранию, микроизносу при шлифовании по кристаллографич. плоскостям, по обработке алмазов порошком алмаза, по результатам испытания карбидов бора B_4C и B_4C_3, SiC и корунда природного и искусств. различных типов структур. Указанные кристаллич. тела обладают анизотропной микротвердостью и микроизносом. Сопротивление истиранию и вдавливанию следует кристаллографич. направлению, сопротивление параллельно одной оси или ее проекции всегда меньше или больше других. Векторные направления основного пинакоида SiC являются самыми твердыми, другие кристаллографич. направления имеют промежуточные значения твердости. В кристаллах корунда вдавливание индектора под углом 60° к оптич. оси вызывает наибольшую тенденцию к разрыву поверхности кристалла; максим. твердость наблюдается на плоскостях, параллельных оптич. оси. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 8735. Н. Згонник

58163. **Новая марка улучшенного карбида кремния для высоких температур. Тейлор** (Nuevo carburo de silicio mejorado para piezas de alta temperatura. Taylor K. M.), Ingeniería e ind., 1957, 25, № 281, 91—94 (исп.)

Приведены свойства новой марки «КТ» огнеупорных изделий из SiC на связке из мелких кристаллов SiC, выпущенной в последнее время американской фирмой Carborundum Co: хим. состав (в вес.%): SiC 94,7—99,3, Si 1,5—4, C 0,1—0,5, Fe 0,05—0,5, Al 0,08—0,3; об. в. 3,0—3,15 *г/см³*, $\sigma_{из}$ при 25° 1060—1680 *кг/см²*, при 1500° 910—1260 *кг/см²*, $\sigma_{сж}$ $> 10\,550$ *кг/см²*, модуль упругости при 25° 2,72—4,81 $\cdot 10^6$ *кг/см²*, при 1500° 4690—3470 *кг/см²*, коэф. теплопроводности при 400° 6201, при 1000° 3634 *кал/час/м²/см/град*, коэф. теплового расширения от 25 до 1200° 3,91—5,05 $\cdot 10^{-6}$ *см/см/град*. При прокаливании на воздухе при 1400° приращение в весе за 60 час. составляет 1,65% (SiC на связке из Si_3N_4 3,65%). Абразивная стойкость «КТ» в 2,5 раза выше, чем у SiC на связке из Si_3N_4, и в 4 раза выше, чем у SiC на силикатной связке. Из «КТ» возможно изготовлять изделия больших размеров и весьма сложной формы обычными керамич. методами: клапаны для перекачки коррозийных жидкостей, футеровку мельниц и насосов, цилиндры для насосов по перекачке жидких металлов, нагревательные трубы и структурные элементы для атомных реакторов с газовым охлаждением и др. «КТ» обладает исключительной газонепроницаемостью (даже для He) и малым поглощением тепловых нейтронов. С. Глебов

58164. **Фильтровальные ткани для керамики. Шведова, Зедничек** (Filtrační tkaniny pro keramiku. Svédová Jarmila, Zedníček Jaromír), Sklář a keramik, 1957, 7, № 7, 201-202 (чешск.)

Приведены правила хранения, сушки, стирки и починки фильтровальных полотен из синтетич. волокна (ПСВ) для керамич. з-дов. ПСВ следует хранить в помещениях с относительной влажностью воздуха $\sim 70\%$, предохранять от прямого воздействия солнечных и УФ-лучей, после стирки не сушить, а в случае необходимости т-ра сушки не должна быть $> 20°$; при стирке не употреблять щеток, починку ПСВ производить только синтетич. нитями. Выпуск ПСВ организован в Чехословакии народным предприятием «Технолен». Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 77758. С. Глебов

58165. **Производительность кольцевых печей и печей «зигзаг». Тор** (Ring- und Zickzackofenbrennleistungen. Thor P.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 14, 530 (нем.)

58166. **Реконструкция камерной сушилки в туннельную. Сидерман Э., Песина А.**, Строит. материалы, 1957, № 12, 12—14

Опыт реконструкции двухблочной камерной сушилки в туннельную. На Смоленском кирпичном з-де № 3 переделке подверглись камеры, которые были соединены в 35 туннелей длиной 25 *м*, каждый из которых вмещает 18—19 вагонеток, и были проведены еще некоторые конструктивные изменения: реконструировалась система нагнетания и отсоса газов с использованием 4 вентиляторов Сирокко № 15,5 с 300 об/мин; двухстворчатые двери заменены подъемными металлич., против каждого туннеля уложен узкоколейный путь, рассчитанный на две вагонетки, а в коридорах для загрузки и разгрузки проложено два пути для электропередаточных тележек. В качестве теплоносителя в новой сушилке используется тепло подтопков и отходящих газов кольцевой печи. Необходимость в подтопках отпадает при увеличении производительности печи. Новая туннельная сушилка существенно сократила сроки сушки при значительной экономии топлива и рабочей силы. Е. Глиндзич

58167. **Современные электропечи сопротивления с водородной защитной атмосферой. Часть I. Нейвиас** (Hydrogen-protected wire-wound resistance furnaces. Part 1. Navias Louis), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 7, 262—267 (англ.)

Подробно описываются конструкции эксперим. печей с огнеупорным каркасом из Al_2O_3 и намоткой поверх него из молибденовой проволоки. Отдельная печь изолировалась (в порядке последовательности) следующими изоляционными материалами: 1) снаружи — теплоизоляционными блоками (диатомовый кирпич и асбестовое волокно); 2) под ними — теплоизоляционным огнеупорным кирпичом и 3) в непосредственной близости с обмоткой — порошком Al_2O_3. Трубчатый каркас, по всей длине, опирался на ряд высокоглиноземистых кирпичей, отделяясь от них тонким слоем крупнозернистого порошка Al_2O_3. Для крупных печей предусматривалась на концах каркаса установка молибденовых перегородок. Указывается

схема подачи водорода. Прилагается в форме таблиц характеристика печей (данные обмотки; материал различных частей печи, размеры их; расход электроэнергии и газа в интервале 1400—1900°). Упоминается об измерении относительной теплопроводности набивной изоляции в виде: а) порошка глинозема; б) гранул Al_2O_3; в) гальки Al_2O_3 и г) порошка ZrO_2. На основании определения в области т-р 1600—1800°, расхода электроэнергии, т-р кожуха и набивки установлено, что с уменьшением крупности фракций теплоизоляционные качества Al_2O_3 улучшаются. Лучшим теплоизолятором является ZrO_2; однако из-за очень большой электропроводности применение его ограничено. При т-ре > 800° ZrO_2 вступает в р-цию с Al_2O_3. Глиноземно-цементная обмазка проволоки не влияет на теплопроводность набивной массы. Описывается регулировка т-ры печи с молибденовой обмоткой; разработана схема, использующая прямолинейную зависимость между сопротивлением обмотки и т-рой в интервале 1000—1900°; т-ра в печи регулируется посредством реактора насыщения, питаемого от сети 60-периодного переменного тока. Программное регулирование осуществляется с помощью распределяющего устройства с приводом от мотора. Точность регулировки ±2°. Даются схемы регулятора Мида и Лэрда.

В. Роговцев

58168. **Соединение туннельной сушилки с печными вагонетками и туннельной печи в один агрегат. Шумилин А. А.**, Огнеупоры, 1958, № 3, 105—106

На Боровичском комбинате огнеупоров соединили сушилку (С) и туннельную печь (П) в сушильно-печной агрегат (СПА). На Аньшаньском металлургич. комбинате КНР проведен опыт эксплуатации объединенного СПА. Подробно описаны результат и целесообразность данного мероприятия в случае коротких туннельных печей. В случае туннельных печей с большим сопротивлением целесообразность данного мероприятия требует проверки.

И. Михайлова

58169. **Переустройство двух блоков периодических печей на Часов-Ярском заводе им. Орджоникидзе. Белоусов В. Н.**, Огнеупоры, 1958, № 1, 11—13

Описывается переустройство двух блоков периодич. печей в газокольцевую, позволившее довести производительность печи до 2800 *т* изделий в месяц при выходе 98% продукции 1 сорта и 1,5% брака.

Г. М.

58170 С. **Кремнеземная изоляционная масса** (Masa izolacyjna krzemionkowa). Польск. стандарт B-24601, 1957

58171 П. **Усовершенствования процесса кристаллизации кварца и других минералов. Франк** (Perfectionnements aux procédés de cristallisation du quartz et autres minéraux. Franke Joachim-Immanuel). Франц. пат. 1124626, 15.10.56

Патентуется усовершенствование аппаратуры для кристаллизации кварца и некоторых других минералов, таких как кальцит, слюда, рутил и др. Аппаратура позволяет получать крупные кристаллы осаждением растворенных минералов на зародышах. Усовершенствования касаются способов осуществления принудительной циркуляции соответствующих р-ров между автоклавом, напр. с маточным кварцем (находящимся при т-ре 355°) и автоклавом с зародышем (т-ра 340°), либо, если имеется один автоклав, усовершенствование естественной циркуляции между зоной маточного кварца и зоной зародышей. Приводится описание четырех вариантов циркуляции р-ра.

Н. С.

58172 П. **Способ производства кускового талька и аналогичных материалов. Кох** (Method of making block talc and related materials. Koch William J.) [United States of America as represented by the Secretary of Commerce]. Пат. США 2781273, 12.02.57

Изобретение имеет своей целью получение синтетич. кускового талька (СКТ) взамен дефицитного и неоднородного природного талька, применяемого для изготовления прокладок для электронных ламп и др. деталей. СКТ должен обладать в сыром виде достаточной механич. прочностью, допускать механич. обработку в сыром виде для получения изделий требуемой конфигурации, усадка в обжиге должна быть небольшой и равномерной, не должно быть коробления в обжиге, в структуре материала не должно быть дефектов. СКТ, удовлетворяющий этим требованиям, готовят из смеси порошкообразных материалов состава (в %): талька 80—100, глины (или каолина) 0—12 и $BaCO_3$ 0—10; размер зерен порошков < 10 μ (преимущественно 2—3 μ); содержание примесей < 5%. Смесь помещают в герметичный резиновый мешок, из которого полностью удаляют воздух, и затем подвергают гидростатич. прессованию под давл. 2800—7000 *кг/см²* с выдержкой > 1 мин., в результате чего получают заготовку сферич. формы. Заготовку разрезают, механически обрабатывают для получения детали требуемой конфигурации и обжигают при т-ре 982—1270° с выдержкой 0,5—1 час. при общей продолжительности обжига 2—9 час. Линейная усадка в обжиге равномерная и небольшая: при т-ре обжига 982° и давлении прессования 3090 *кг/см²* усадка по длине составляет 4,85%, по ширине 4,77%, по толщине 4,94%, то же при давл. 7000 *кг/см²*, соответственно 2,2, 2,2 и 2,1%.

В. Злочевский

58173 П. **Магнитный материал и процесс его получения. Литман** (Magnetic material and process of making it. Littmann Martin F.) [Armco Steel Corp.]. Пат. США 2783170, 26.02.57

Патентуется процесс изготовления очень тонких магнитных сплавов (толщиной < 1 *мм*), имеющих высокую магнитную проницаемость, низкую коэрцитивную силу (0,093 Эрстеда) и прямоугольную петлю гистерезиса (отношение B_r/B_m равно 0,93). В состав сплава входит (в %): Ni 75—85, Mo 3—6, остальное Fe. Хорошие результаты дает состав (в %): Ni 80 ± 2, Mo 4 ± 0,3, остальное Fe. Для раскисления и улучшения условий обработки можно добавлять Mn в кол-ве 0,3—1,0% (лучше 0,6) или Si, но ⩽ 0,3%. В сплаве допустимо содержание S, но ⩽ 0,005%, P 0,002%, C 0,1% и Al 0,1%. Сплав может быть получен в электрич. печи. После соответствующей обработки до требуемого размера и формы (ленты или тороидального сердечника) окончательный обжиг проводится в атмосфере водорода, имеющего точку росы ниже −40° (желательно ниже −50), при 750—1050° (лучше 850—975°) в течение 1—2 час. Такая термообработка обеспечивает оптимальное соотношение между прямоугольностью петли гистерезиса и миним. коэрцетивной силой для того, чтобы получить возможно малое время переключения, при удовлетворительном соотношении сигнал-помеха при перемагничивании. Изготовление магнитных материалов толщиной < 1 *мм* (до 0,25 *мм*) позволяет свести до минимума потери на вихревые токи.

И. Ермакова

58174 П. **Способ изготовления синтетического звездчатого корунда. Анко, Эплер** (Verfahren zur Herstellung von synthetischen Sternkorunden. Ancot Emanuel, Eppler Wilhelm F.) [Wiedes Carbidwerk Freyung m. b. H.]. Пат. ФРГ 1007753, 24.10.57

Способ плавки синтетич. корунда, обладающего астеризмом, в пламени гремучего газа по способу Verneuille, отличающийся тем, что в качестве исходного материала используют технич. Al_2O_3, с добавкой 0,31—0,52% TiO_2, в форме анатаза. Плавку производят в атмосфере инертного или восстановительного газа (напр., в присутствии избытка H_2). В этих условиях плавление корунда происходит в отсутствие O_2 при

1100—1500°, причем время плавления в 2—6 раз более обычного. Приведена схема плавильной печи с питателем и регуляторами подачи газа. А. Говоров

58175 П. **Процесс изготовления магнезитового огнеупора для печного пода. Крейнер** (Process of forming magnesia refractory furnace bottoms. Kraner Hobart M.) [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2753612, 10.07.56

Применяемые в обычной практике составы для приготовления набивного пода основной мартеновской печи состоят из смеси магнезита (65—80% MgO, 6—10% SiO_2, ~3% Fe_2O_3) и связующих материалов (жидкое стекло, глина или др.) в кол-ве 0,2—5%. При обжиге набивки из таких материалов вследствие сильной усадки образуются трещины и раковины, могущие привести к утечке через них расплавленного металла. Предлагается к указанному составу добавлять феррохром или феррованадий в кол-ве 5—20%, для нейтр-ции усадки, за счет расширения ферросплавов при их окислении и некоторого расширения от взаимодействия окислов металла с MgO. Рекомендуется феррохром с содержанием Cr 67—71% и феррованадий с содержанием 35—45% ванадия; остальное составляет железо. Обжиг подготовленной из такой смеси набивки рекомендуется вести обычным порядком при использовании феррохрома до 1430° и до 1540° при использовании феррованадия или его смеси с феррохромом. Получается монолитный под печи, свободный от усадочных трещин, причем огнеупорность его не уменьшается в эксплуатации. В. Терман

58176 П. **Приспособление для садки керамических отформованных изделий на печные вагонетки и т. п. Франц** (Vorrichtung zum stapelweisen Setzen keramischer Formlinge auf Ofenwagen od. dgl. Franz Kurt). Пат. ГДР 13221, 15.05.57

Полочная вагонетка с высушенными отформованными изделиями передает их на элеватор, с которого при помощи спец. приспособлений изделия поступают на снимающие станции. Если отформованное изделие имеет трещины от сушки, то оно снимается на отдельный транспортер. Годное для обжига изделие укладывается в штабели на печные вагонетки, причем можно применить желаемый способ садки. Все эти операции совершаются автоматически. Автор дает подробное описание приспособления с 7 схематич. чертежами и поясняет принцип действия установки. В. Кречмар

58177 П. **Способ для замазки щелей и конопатки камня. Хилл, Уитни** (Pointing and caulking compound. Hill Donald, Whitney Harry M.). Пат. США 2776906, 8.01.57

Рекомендуется следующий состав замазки (в вес. ч.): кварцевого песка 80, молотого порошкового кварца 20, углекислого свинца 15, свинцового глета 7 и молотого мела 10. Компоненты тесно смешиваются в сухом состоянии и к смеси добавляется вареное льняное масло для придания ей необходимых пластичных свойств. К смеси для лучшей связи с камнем можно добавлять 3 ч. коротковолокнистого асбеста. К смеси может быть также в соответствии с окраской камня добавлен соответствующий минер. краситель. С. Т.

См. также: Переход кордиерита из одной формы в другую 57038. Методы исследования глин 57082

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

58178. **Кремнезем в природе. Дингер, Иебсен-Марведель** (Kieselsäure in der Natur. Dinger Karl, Jebsen-Marwedel Hans), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 7, 320—321 (нем.)

Минералов, состоящих из чистого кремнезема, насчитывается ~80 видов. Они составляют непрерывный ряд от минерала в кристаллич. виде чистого, прозрачного горного хрусталя до аморфного опала. В промежутке между ними лежит группа халцедонов. Авторы сделали попытку систематизировать эти минералы и разработали предлагаемую в статье схему, которая должна дать представление о способности кремнезема видоизменяться в зависимости от пиро- или гидрогенетич. условий, а также показать влияние незначительных примесей сопутствующих в-в на многообразие форм кремнезема. Э. Житомирская

58179. **Динамическая модель структуры стекла. Дитцель, Дег** (Ein dynamisches Modell der Glasstruktur. Dietzel Adolf, Deeg Emil), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 7, 282—287 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложена динамич. модель структуры стекла, в которой отдельные ионы изображаются деревянными телами, плавающими в воде таким образом, что верхние части, имеющие вид полусфер, выступают над поверхностью. Диаметр полусфер в 10^8 раз больше диаметра соответствующих ионов. Электростатич. взаимодействие ионов в модели заменено магнитным, для чего в нижней части деревянных тел помещены палочковые магниты, число которых соответствует заряду иона. В случае отрицательных ионов магниты направлены северным полюсом вниз, в случае положительных — вверх. Для простоты предполагается, что в стекле существуют только ионные связи. Термич. движение моделируется путем создания колебаний на поверхности воды. Время релаксации модели составляет 10—100 сек., т. е. увеличивается примерно в такой же мере, что и размеры структурных единиц. Для учета поляризации иона O^{2-} магниты в его модели должны быть расположены не в центре, а на концах диаметра. При таком расположении магнитов и соотношении модельных тел, соответствующем SiO_2, образуется двухмерная сетка с резко выраженной тенденцией к образованию 6-членных колец. По мере продолжения «термич. движения» 4-, 5-, 7- и 8-членные кольца исчезают и остаются почти исключительно 6-членные, что воспроизводит процесс кристаллизации. При быстрой остановке «термич. движения» получается модель закаленного стекла в виде рыхлой упаковки небольших агрегатов с большим числом разрывов сетки. При постепенном замедлении движения образуются большие агрегаты с более плотной упаковкой. Различие в характере плавления кристалла и стекла иллюстрируется путем увеличения амплитуды «термич. движения». Модель позволяет также иллюстрировать поведение стекла и кристалла при сжатии и растяжении, а также влияние ионов-модификаторов. При быстром застывании стекла в присутствии последних в структуре образуется много разрывов сетки. При медленном застывании обрывы соединяются в мостики, а ионы-модификаторы координируются в пустотах сетки. Отдельные участки структуры обогащаются ионами-модификаторами, а между этими областями находятся области с преобладанием SiO_2, что указывает на наличие скрытого расслоения. Ю. Шмидт

58180. **Влияние химического состава на температуру стеклования. Колбасникова А. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 38, 77—87

Т-ра стеклования 10 промышленных стекол, различного состава, в зависимости от скорости нагревания — охлаждения определялась дилатометрически (по пересечению прямолинейных отрезков) и методом кривых закалки (по точкам перегиба). Скорости нагревания составляли в среднем 5, 10 и 40 град/мин. Кривые закалки были получены на пластинках толщиной 5

и 8 *мм*. Установлено, что для исследованных стекол имеется линейная зависимость между обратной т-рой стеклования и логарифмом скорости нагревания — охлаждения в соответствии с ф-лой: $1/T_g = C_1(1-0{,}03 \lg W)$, где 0,03 — численное значение константы C_2. Получены также значения C_1, которая зависит от состава стекла. Установлено, что окислы щел.-зем. металлов MgO, CaO и SrO повышают т-ру стеклования, а BaO понижает ее. T_g при постоянной скорости нагревания — охлаждения колеблется от 460° для стекла с 5% BaO до 551° до стекла с 20% MgO; T_g исходного стекла 470°. А. Полинковская

58181. О микротвердости поверхности стекла. Йос (Über die Mikrohärte von Glasoberflächen. Joos Peter), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 11, 556—561 (нем.)

Исследовалось влияние влажной атмосферы на поведение стекла состава (в %): SiO_2 76, Na_2O 15 и CaO 9 при царапании его острием алмаза, проникавшего в стекло на глубину от 0,01 до 0,04 μ. Исследованные образцы помещались в эвакуированный стеклянный сосуд, в котором находилась аппаратура для нанесения царапин на пластинки стекла и для нагрева образцов до 500°; в сосуде можно было создавать контролируемое давление водяных паров. Прогрев образцов в сосуде при 500° длился 2 часа, давление пара в нем при этом составляло 10^{-3} *мм* рт. ст. При царапании стекла в высоком вакууме в отсутствие водяных паров было установлено, что следы царапин не обнаруживали пластич. деформации. После царапания прогретых образцов в вакууме при давлении водяного пара ~ 1 *мм* рт. ст. полученная царапина указывала на пластичность верхнего слоя стекла. После 6-минутного воздействия водяных паров и царапания образца во влажной атмосфере имела место пластич. деформация. После истечения 30 мин. нанесенная на образец царапина обнаруживала еще более резко выраженную пластичность. Было установлено, что после удаления водяных паров посредством эвакуации сосуда и повторного царапания образца пластичность исчезала и снова появлялись следы хрупкого разрушения в виде рваных краев царапины. Из этих опытов следует, что пластич. деформация в стекле при воздействии на него механич. нагрузок обусловлена присутствием воды в самом стекле и в окружающей атмосфере. Возможность пластич. деформирования стекла автор объясняет разрыхленностью его структуры и меньшей плотностью по сравнению с более компактными кристаллич. в-вами. Благодаря этому в структурную сетку стекла могут дополнительно диффундировать молекулы воды, которые затем диссоциируют с образованием ионов водорода, замещающих щел. атомы и образующих с SiO_2 так называемое «водородное стекло» в виде SiOH. Образующийся слой геля кремневой к-ты способен пластически деформироваться, что играет решающую роль при полировке стекла. Механизм процесса полировки автор объясняет не механич. срывом геля кремнекислоты с отдельных возвышенностей стекла до полного выравнивания его поверхности (Гребенщиков и Качалов), а пластич. деформированием его в присутствии воды и перемещением вследствие этого отдельных частиц стекла с возвышенностей в соседние углубления до получения совершенно гладкой полированной поверхности. А. Бережной

58182. Получение и исследование диэлектрических свойств группы стекол с повышенной диэлектрической проницаемостью. Сканави Г. И., Каштанова А. М., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 8, 1770—1777

Исследованы борные стекла с небольшими добавками $BaTiO_3$, теллуровые стекла и борно-свинцовые стекла с добавкой рутила (TiO_2). В 1-м случае наблюдалось лишь небольшое увеличение диэлектрич. проницаемости ε и потеря прозрачности, во 2-м — величина ε доходила до 21. Прозрачные тройные борно-свинцово-титановые стекла получаются при содержании $TiO_2 \leqslant 14$ вес. % и $PbO \leqslant 67\%$, максим. величина ε не превышала 24. Дальнейшее увеличение содержания TiO_2 возможно лишь при введении щел. окислов. Получена группа эмалеподобных, зарухших стекол, содержащих 24% TiO_2; 50,4% PbO и обычно 12,6% B_2O_3 и обладающих ε от 20 до 35. Наибольшая величина ε получена при введении в стекло 2% Li_2O и по 5,5% Na_2O и K_2O. При комнатной т-ре тангенс угла диэлектрич. потерь tgδ имеет величину порядка $\sim 0{,}004$ и не зависит от соотношения Na_2O и K_2O, однако при 200° наблюдается нейтрализационный эффект, максим. при равных весовых конц-иях щел. окислов. При этом же соотношении наблюдается максим. значение ε. Величины ε и tgε мало зависят от т-ры и частоты в интервале т-р $-160 \div 200°$. Пробивное напряжение стекол равно $\sim 2 \cdot 10^6$ *в/см*. Петрографич. и рентгеновским анализом установлено, что кристаллич. фаза представляет собой $PbTiO_3$. Дополнительная кристаллизация зарухших стекол увеличивает величину ε и уменьшает пробивное напряжение. Ю. Шмидт

58183. Шлиры в стекле. Йохман (Schlieren im Glas. Jochmann Fritz), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 2, 37—41 (нем.; рез. англ., франц.)

Сообщаются практич. наблюдения над образованием шлиров и сетчатой свили в стекле в результате разъедания огнеупорного припаса в ванных печах непрерывного действия, а также стенок горшков и кранцев в горшковых печах. Высокоглиноземистые продукты растворения огнеупорного припаса легче стекла и всплывают на его поверхность. Поэтому стекло чище, когда оно набирается на большей глубине. Хорошее стекло получается при варке в закрытых горшках, при относительно низких т-рах, несмотря на значительную продолжительность варки. Замечено, что в круглых углублениях, образующихся при разъедании брусьев, прочно сидят пузырьки газов, пузыри заполняют раковины в припасе только в спокойной стекломассе. Особенно сильное разрушающее действие оказывают на огнеупорный припас агрессивные газы (фтор, серный ангидрид). Библ. 4 назв. Э. Житомирская

58184. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. Сообщение 1. Разрушение кварца, кварцевого стекла и некоторых аппаратурных стекол растворами едкого натра и соды. Молчанов В. С., Прихидько Н. Е., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1151—1157

Показана несостоятельность существующей точки зрения в отношении кварцевого стекла (С), которое якобы менее стойко в щел. р-рах, чем многие другие силикатные С, и что сложные силикатные С разрушаются щелочами прямо пропорционально содержанию SiO_2. Рассмотрена кинетика разрушения С щел. р-рами. Представлены результаты экспериментов по определению щелочестойкости кварца и некоторых С интерферометрич. методом при помощи интерференционного микроскопа МИИ-1 и двойного микроскопа МИС-11. Опыты с кварцевым С показали, что глубина разрушения С прямо пропорциональна времени воздействия и конц-ии щел. р-ра и что с увеличением т-ры глубина разрушения увеличивается по степенному закону (приблизительно в 2 раза на каждые 10° увеличения т-ры). Кроме этого, определялась скорость разрушения кристаллич. SiO_2 (горный хрусталь), оптич. кварцевого С произ-ва 3 з-дов и многокомпонентных С: «Дружная Горка» № 23, № 24, № 29; С Ц-32; пирекс посудный; молибденовое (№ 46); нонекс

(№ 17); боросиликатное Л-100; С Мак-Иннеса и богатые цирконием С Ц-18, Ц-21. Агрессивными средами в этих опытах являлись 0,5 н. NaOH, Na_2CO_3, смесь равных объемов NaOH + Na_2CO_3. Опытами установлено, что стойкость кристаллич. кварца в 10 раз выше, чем стойкость кварцевого С. Из С наиболее устойчивыми оказались кварцевые и богатые цирконием Ц-18 и Ц-21. Последние разрушаются значительно медленнее, чем кварцевое С. Богатые бором С значительно уступают по своей стойкости в щелочах всем остальным. Явление «содового парадокса» замечалось только в случае использования С № 17 и Л-100.

А. Тумовский

58185. **Актуальные проблемы горшковых печей. III, IV.** Зоула (Aktuální otázky pánvových pecí. III, IV. Zoula Václav), Sklář a keramik, 1957, 7, № 5, 136—139 № 6, 164—165 (чешск.)

III. Рассматриваются характер технологич. процессов, эксплуатация, обслуживание и контроль работы печей. Характер технологич процесса плавки стекла в горшковых печах в основном определяется типом и размером печи, составом шихты и качеством стекломассы, составом и свойствами горючих газов, т-рой печи и ее распределением в пламенном пространстве и атмосферой печи. Описываются различные способы загрузки шихты (ручная и полуавтоматическая). Приведены состав горючих газов и их калорийность, а также данные о т-ре и ее распределении в печном пространстве, контроле теплового режима и тяги печи. *IV.* Проведено исследование печей с точки зрения их емкости, т. е. величины горшка и соответствующей ему поверхности пода печи. Установлено 6 типов горшковых печей системы Сименса и один тип печи системы Кноблауха. К этим типам горшковых печей предъявляются следующие требования: единообразная технич. и финансовая документация; миним. затраты на постройку и реконструкцию печей; упрощение строительства в результате возможности стандартизации стеклобруса; снижение расхода топлива. Разработана технологич. схема постройки стекловаренных печей. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 22173.

О. Брыкин

58186. **Использование основных огнеупоров для насадок регенераторов ванных стекловаренных печей.** Уокер (Use of basic refractories in glass tank checkers. Walker Hanry E.), Refractories J., 1957, 33, № 11, 508—510 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 33273.

58187. **Рациональное использование топлива в стекловаренных печах.** Спейн (How to get the most out of the fuel you burn in your furnace. Spain Richard W.), Ceramic Ind., 1957, 68, № 3, 68—71, 107 (англ.)

В целях экономии топлива, определяющего в значительной мере стоимость готовой продукции, автор рекомендует соблюдать ряд мер. Приборы для измерения т-ры должны давать показания в допустимых пределах точности, поэтому они нуждаются в периодич. проверке. Не менее важным являются данные расходомеров. Обычно при учете расхода т-ра газа упускается из виду, хотя ее сезонные колебания достигают значительной величины. При использовании жидкого топлива точность расходомеров снижается. Контроль за системой распределения топлива является еще одним условием рационального расхода топлива. Утечки в различных частях топливной системы приводят к серьезным нарушениям работы печи. Повышение т-ры в печи сверх нормы, кроме перерасхода топлива, быстро выводит печь из строя. Подсос холодного воздуха в регенераторы должен по возможности исключаться. Особые меры предосторожности следует соблюдать при организации воздушного охлаждения огнеупоров на уровне поверхности стекломассы во избежание проникновения холодного воздуха через неплотности в печное пространство. Подсос воздуха затрудняет процесс варки и осветления, а также нарушает геометрию и направление пламени. Е. Глиндзич

58188. **Об образовании пламени.** Трир (Über die Ausbildung von Flammen. Trier Wolfgang), Glactechn. Ber., 1956, 29, № 11, 426—428 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечается сложность зависимости процесса образования пламени от конструкции горелки стекловаренных печей и отсутствие общепризнанного решения этого вопроса. Описываются процесс и механизм горения различных топлив, работа типовых горелок ванных печей на генераторном газе и процесс смешивания последнего с воздухом, обусловленного действием четырех главных причин: угла смешивания, абс. и относительной скорости газовых потоков в момент их встречи, вторичного потока воздуха, возникающего в камере смешения при переводе клапана, и излучения в печном пространстве. Теоретич. расчет горения газов в горелках не разработан, вследствие чего конструкция их основана на эмпирически подобранных данных. Более известен процесс горения высококалорийных топлив (городской, естественный газ, жидкое горючее). Приводятся схема горения высококалорийного газа, а также результаты эксперимента, по которому «геометрия» факела определяется диаметром подводящего газ сопла или производным от него импульсом потока. Указывается на турбулентный характер пламени в стекловаренной печи, причем имеется приближенное математич. выражение для условий, определяющих развитие его, в пространстве, ограниченном стенками. Библ. 6 назв. М. Степаненко

58189. **Выработка и выдувание стекла.** Реглер (Glasmacher und Glasbläser. Regler H.), Wiss. und Fortschr., 1957, 7, № 11, 409—412 (нем.)

Кратко описаны процессы выдувания стеклянных изделий при их выработке у печи, а также работа стеклодувов на паяльной горелке при изготовлении сложных стеклянных приборов и аппаратов для лабораторий и различных отраслей пром-сти: шарикового холодильника, различных видов трубок, большого ртутного выпрямителя, труб больших диаметров (30—40 *см*), экстракционного аппарата. В. Мейтина

58190. **Калиброванные стеклянные трубки и их применение.** Смит (Precision bore glass tubing and its uses. Smith I. C. P.), Lab. Practice, 1957, 6, № 5, 270—276 (англ.)

Сопоставляются методы получения калиброванных трубок и приведены некоторые примеры их применения. Первоначальный метод произ-ва калиброванных стеклянных трубок состоял в следующем. Металлич. сердечник помещался в стеклянную трубку почти такого же диаметра. Полость трубки вакуумировалась и трубка с сердечником вводилась в печь, где стекло, нагретое до т-ры размягчения, плотно прилегало к сердечнику; затем трубка и сердечник охлаждались в условиях отжига и сердечник извлекался из трубки. Сердечник изготавливался из жаростойкой хромоникелевой стали или из сплава типа стеллита. 2-й метод является полунепрерывным. Сердечник, находящийся своей калиброванной частью в печи, с помощью длинного стержня закрепляется вне печи и приводится во вращательное движение. Поверх сердечника одевается стеклянная трубка, закрепляемая зажимами с обоих концов. Посредством червячной передачи трубка медленно протягивается через печь, где стекло размягчается и, облегая сердечник, образует

строго калиброванный просвет ($\pm0{,}01 \div 0{,}02$ *мм*). 3-й метод отличается от 2-го только тем, что направление вытягивания трубки не горизонтальное, а вертикальное, и соответственно закрепленный калибровочный сердечник имеет конич. конец. Для получения конич. трубок, требуемых при изготовлении ротаметров, применяют 1-й метод. С помощью указанных методов получают трубки квадратного, прямоугольного, овального сечения, трубки с продольным пазом и другие. В статье дается краткое описание областей применения калиброванных стеклянных трубок: при изготовлении приборов Мак-Леода, вискозиметров, бюреток и градуированных пипеток, колонок для фракционирования, ледяных калориметров и дилатометров, манометров, полярографов, мешалок, шприцев, помп и других изделий. Н. Павлушкин

58191. Стеклянные трубы и их применение в промышленности. II. Швегла (Skleněné potrubí a jeho uplatnění v našem průmyslu. II. Švehla Václav), Sklář a keramik, 1957, 7, № 4, 104—106 (чешск.)

В Чехословакии все в большей степени металлич. трубопроводы заменяют стеклянными, в частности в машиностроении, в керамич. пром-сти, а в последнее время — в хим. пром-сти, в произ-вах к-т (азотной, соляной, технич. фосфорной и т. д.). Приведены данные по проектированию и монтажу стеклянных трубопроводов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 66776. И. Елинек

58192. Проверка годности бывших в употреблении полых стеклянных изделий. Франке (Überwachung von in Gebrauch genommenen Hohlgläsern hinsichtlich ihrer weiteren Gebrauchsfähigkeit. Franke Ernst A.), Glac-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 11, 421—424 (нем.; рез. англ., франц.)

Для установления годности к дальнейшему употреблению полых стекол были проведены опыты, при которых стекло испытывало динамич. нагрузки. При этих испытаниях в стеклянных изделиях устранялось состояние равномерного распределения напряжений, что приводило к образованию трещин. Для испытания при динамич. нагрузке предлагаются следующие методы: обстукивание стеклянного сосуда деревянным молотком; удар нагруженным маятником; удар падающим копром; удары металлич. молотком; удары свободно падающих стальных шариков. Опыты могут быть проведены таким образом, что стеклянные сосуды наряду с механич. нагрузкой подвергаются испытанию на быструю смену т-р. В. Мейтина

58193. Химическое серебрение медицинских зеркал. Панченко С. М., Крохина М. А., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 3 (22), 72—81

Проведено исследование процесса серебрения медицинских зеркал с целью его стабилизации и усовершенствования. Изучались методы очистки стекол перед серебрением, влияние типа восстановителя на качество отложений серебра, эффективность активаторов процесса, влияние присадок на увеличение толщины слоя серебра и уменьшение пористости, влияние соотношения серебряной поверхности и объема серебрящего р-ра на коэф. использования серебра. Описаны условия эксперимента, даны таблицы составов и конц-ии примененных реагентов. Сделаны следующие основные выводы. Оптимальный способ очистки стекол перед серебрением — обработка в 20%-ном р-ре тринатрийфосфата в течение 20—30 мин. В качестве восстановителей могут применяться инвертированный сахар при 4-кратном серебрении или чистая глюкоза с неинвертированным сахаром при двукратном серебрении. Добавка йода в серебрящий р-р в случае применения инвертированного сахара замедляет процесс выделения серебра в шлам и позволяет получать удовлетворительные результаты при двукратном серебрении. Оптимальная конц-ия азотнокислого серебра 4 *г/л*. Оптимальное отношение площади серебрения к объему заливаемого р-ра равно 7—8. На основании исследований и производственных испытаний, проведенных на Харьковском з-де медицинской аппаратуры, рекомендуется оптимальный технологич. процесс серебрения и защиты зеркал. Подчеркивается важность миним. разрыва в период между окончанием полировки и серебрением, поскольку свежеполированная поверхность стекла лучше поддается серебрению. Указывается на необходимость тщательной отмывки серебра из отработанного р-ра и осторожной сушки, так как пересушка плохо отмытого порошка серебра может привести к взрыву. Э. Житомирская

58194. Влияние ультрафиолетового излучения на светопрозрачность и окрашивание некоторых промышленных стекол. (Предварит. сообщение). Ботвинкин О. К., Бережная И. Н., Стекло. Информ. бюл. ВНИИС, 1957, № 3 (97), 6—11

Исследовалось влияние УФ-излучения на промышленные технич. и типовые оконные стекла (С). Составы С приведены. Применялись образцы в виде пластин $40 \times 20 \times 1$ *мм* и $40 \times 20 \times 5$ *мм*. При облучении к каждому образцу для сравнения имелся контрольный, не подвергавшийся облучению. Все С облучались в одних и тех же условиях. Время облучения определялось по стабильному состоянию образцов. Источником УФ-лучей была ртутнокварцевая лампа типа ПРК-7. Подробно описана методика измерения. Действие облучения определялось по изменению светопрозрачности и по спектрам поглощения, которые измерялись до и после облучения. Установлено, что интегральная светопрозрачность С понижается на 1%, поглощение увеличивается в ближней УФ-области и уменьшается в ближней ИК-области спектра. При сравнении с контрольными облученные образцы изменили окраску после облучения с сине-зеленой на желтую. Действию УФ-лучей подвергались С: непрерывного проката ($0{,}05\ As_2O_3 + 0{,}05\ Sb_2O_3$), МКР-1 ($0{,}5\ As_2O_3$) и клингерное ($0{,}7\ As_2O_3$). Присутствие As в С способствует соляризации. В результате облучения С непрерывного проката окрасилось в желтовато-коричневый цвет, и его светопрозрачность снизилась на 2%; МКР-I и клингерное С не изменялись. При облучении интенсивно окрашивались С системы $Na_2O—CaO—SiO_2$. Делается заключение, что в основном окрашиванию при облучении УФ-лучами способствует высокое содержание щелочей (до 16%) в промышленных С. И. Михайлова

58195. Термо- и химически стойкое стекло. Краузе (Szkle termicznie i chemicznie odporne. Krauze Z.), Szklo i ceram., 1957, 8, № 10, 271—273 (польск.)

Описана технология варки и выработки советского термо- и химического стекла МКР-1, которое должно заменить стекло «сильвит», применявшееся до сих пор в ПНР для выработки химико-лабор. посуды и трубок. Е. Глиндзич

58196. Производство стеклянной лабораторной аппаратуры на заводе «Епрубета» в Бухаресте. Фазекаш, Стейер (Productia de aparate de laborator din sticlă a fabricii «Eprubeta» — Bucureşti. Fazekaş A., Steyer L.), Ind. uşoara, 1958, 5, № 1, 31—33 (рум.)

58197. Применение силиконовых смазок на стекольном заводе. Бейли (A report on the use of silicone lubricants at Wheaton Glass Company. Bailey Thomas W.), Glass Ind., 1957, 38, № 8, 433—440, 454 (англ.)

Силиконовые эмульсии широко применяются для смазки стеклоформующих машин. Применение силиконовой смазки для черновых форм испытано пятью различными методами распыления; после выбора лучшего метода нанесения смазки было изучено 5 различных материалов. Испытание силиконовых смазок дало следующие результаты: наиболее эффективной является вращающаяся форсунка; лучшими силиконовыми смазками для черновых форм являются марки LE-45 и LE-451; уменьшаются копоть, сажа и грязь у машины; продолжительность работы черновой формы без очистки увеличилась с 10—20 мин. до 1—6 час.; увеличивается скорость оборота форм; лезвия ножниц не притупляются в течение двух недель; силиконовая смазка дешевле масляной; уменьшается брак изделий.
В. Мейтина

58198. **Кристаллические фазы в заглушенных стеклах и эмалях, содержащих фосфат и арсенат свинца.** Меркер, Вондрачек (Die Ausscheidungen in bleiphosphat — und bleiarcenathaltigen Trübgläsern und Emails. Merker L., Wondratschek H.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1958, 6, № 2, 13—15 (нем.)

Методом рентгеноструктурного анализа изучались кристаллич. фазы, выделяющиеся при глушении стекол состава (в мол.%): SiO_2 60—65, PbO 23—25, R_2O 7—12, P_2O_5 3—5 или As_2O_5, а также технич. эмалей сходных составов. Найдены кристаллы двух типов — типа апатита $Ca_5(PO_4)_3Cl$, где Ca может быть замещен на Pb, а P на As. Образование таких структур происходит и в отсутствие галогенов, если присутствуют щел. ионы, частично замещающие Pb и тетраэдры, SiO_4 замещают PO_4. Расстояния решетки закономерно изменяются с изменением радиуса иона. Получаются смешанные кристаллы сложного состава. Другой тип — кристаллы $PbNaPO_4$ или $PbNaAsO_4$. Рентгенограммы дали хорошее совпадение данных, полученных для стекол и для специально синтезированных кристаллов $PbNaPO_4$. Кристаллы второго типа выделяются, если отношение щелочей к свинцу >1:4.
М. Серебрякова

58199. **Современные методы техники эмалирования.** Фильхабер (Moderne Methoden der Emaillier technik. Vielhaber L.), Blech, 1958, 5, № 2, 89—93 (нем.)

Эмалирование (Э) развивается в направлении улучшения качества и удешевления изделий. Появились новые области применения — Э архитектурных деталей и строительных блоков, Э алюминия и др. Кратко описано безгрунтовое Э стали. Механизация процессов Э производится главным образом при транспортировке изделий, организуется поточное произ-во. Имеются приспособления для механич. нанесения эмали способами пульверизации и окунания, для передвижения крупногабаритных изделий (ванн) при Э пудровым способом. Перечислены методы контроля продукции, описан прибор для определения прочности на удар при помощи бойка с пружиной, позволяющий производить измерения на кривых и вертикальных поверхностях. Э применяют также при изготовлении электронагревательных аппаратов, обогреваемых током, который проходит по тонким металлич. слоям, нанесенным на эмаль.
М. Серебрякова

58200. **Исследование эмалирования алюминия. I.** Ямада, Цудзи, Нагасака (Yamada Toshio, Tsuji Yasuaki, Nagasaka Tetsu), Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finich Soc. Japan, 1957, 8, № 7, 228—230 (японск.; рез. англ.)

Произведено сравнение хим. устойчивости, сцепления с металлом и внешнего вида покрытия для свинцовых и бессвинцовых эмалей, приведенных в литературе, и предложенной авторами боросиликатной эмали для Al. Последнияя обладает хорошим блеском, сцеплением, растекаемостью, но несколько меньшей хим. устойчивостью. Подготовка Al перед эмалированием производилась путем анодного окисления в 3—5%-ном р-ре буры при 45—50°, в течение 5 мин. под напряжением в 100 *в*. Образуется пленка γ-Al_2O_3, способствующая сцеплению эмали.
М. Серебрякова

58201. **Уменьшение дефектов, возникающих при эмалировании изделий одним слоем белых покровных титановых эмалей.** Меркер (Verminderung der bei einmaliger Deckemaillierung mit Titanweißemails auftretenden Fehler. Märker Rudolf), Glas-Email Keramo-Technik, 1957, 8, № 10, 391—395 (нем.)

При подготовке изделий (И) к эмалированию важно строго соблюдать заданный режим травления, не допуская передерживания в р-ре к-ты. Иногда применяют ингибиторы в сочетании с активаторами травления. Для удаления шлама И дополнительно обрабатывают в р-ре HNO_3 Промывание производится особенно тщательно после травления в р-рах H_2SO_4 для наиболее полного удаления солей железа. Целесообразно иметь две промывочные ванны — 1-ю с подкисленной водой (pH 2—3,5), 2-ю с проточной водой. Перед ванной нейтр-ции иногда устанавливают цианидную ванну, содержащую р-р NaCN 0,13—0,25% и NaOH 0,3—0,5%, для обеспечения перехода солей железа в растворимое состояние. После нейтр-ции р-ром, содержащим 0,3% Na_2O при 70°, И сушат при т-ре, не превышающей 150°. Подготовленные И следует немедленно удалять из травильного отделения, нельзя касаться их руками без перчаток. Помол эмалей производится с добавками на мельницу: алюмината натрия, мочевины, тиосульфата натрия и др. Рекомендуется взамен глины использовать бентонит. Для повышения прочности приставания высушенной эмали к И в шликер добавляют клеящие в-ва. В грунты при помоле добавляют буру, нитрит натрия, кварцевую муку. Рекомендуется магнитная очистка шликера. При нанесении эмали большое значение имеет получение ровного покрытия. Недопустима слишком медленная и слишком быстрая сушка. Особое внимание должно быть обращено на уменьшение кол-ва пыли в помещении эмалировочного цеха. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15297.
М. Серебрякова

58202. **Метод определения интервала обжига плавленой грунтовой эмали.** Пёшман (Prüfmethode zur Bestimmung des Brennintervalles von Schmelzgrundemail. Pöschmann Helmut), Sprechsaal Keramik, Glas, Emali, 1958, 91, № 5, 89—91 (нем.)

Пластинка чугуна или стали размерами $125 \times 80 \times \times 13$ *мм* разрезается на 13 полос параллельно стороне 80 *мм*. Грунт наносится способом пульверизации в кол-ве 2,5 *г/дм²*. Пластинку помещают в электрич. печь, нагретую до 850°. Через каждые 5 мин. вынимают по одной полосе. Нижняя граница интервала обжига — время, необходимое для начала размягчения эмали, верхняя — начало пережога. Интервал обжига зависит от толщины слоя грунта.
М. Серебрякова

58203. **Метод определения сопротивления на изгиб эмалированных сталей.** Гонауэй (A method of determining the sag resistance of porcelain enameling steel. s Gonaway H. L.), Internat. Enamelist, 1957, 7, № 2, 6—7 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 69460.

58204. **Об электронагреве в современном эмалировочном производстве.** Ланге (Der Beitrag der Elektrowärme zum modernen Emailhüttenbetrieb. Lange

Fritz), Glas-Email-Keramo-Technik, 1958, 9, № 3, 80—84 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. История развития электропечей в Австрии. Из резюме автора

58205. **Исследование энергоэкономических показателей работы газовой эмалировочной печи.** Шефер (Energiewirtschaftliche Untersuchung eines gasbeheizten Emaillierofens. Schaefer H.), Prakt. Energiekunde, 1957, 5, № 3, 320—326 (нем.; рез. англ., франц.)

58206 П. **Способ быстрого охлаждения листового стекла в процессе его закалки.** Томукаси [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 1682, 8.03.56

Листовое стекло, нагретое до т-ры, близкой к точке размягчения, напр. до 650°, поддерживается в печи в вертикальном положении при помощи опорных стоек. В печи создается при помощи вакуум-насоса разрежение 75—250 *мм* вод. ст. Атмосферный воздух засасывается через отверстия и быстро охлаждает стекло. В случае необходимости может быть дан при помощи вентиляторов принудительный ток воздуха. М. Гусев

58207 П. **Способ и приспособление для нанесения испарением покрытия из стекла на медную подложку.** Гюнтер (Verfahren und Vorrichtung zum Aufdampfen eines Glasüberzuges auf einen Träger aus Kupfer. Günther Karl-Georg) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 956455, 17.01.57

Для нанесения покрытия из стекла на проволоку, фольгу или фасонные детали из меди на последние, для повышения прочности сцепления, наносится предварительно путем испарения в вакууме слой магния, цинка или, преимущественно, алюминия толщиной 0,01—0,1 μ. Затем в той же камере также путем испарения наносится слой стекла толщиной 3—5 μ. Скорость испарения регулируется путем изменения т-ры таким образом, чтобы за 1 сек. образовывался слой стекла толщиной ⩾0,1 μ. Покрываемое изделие нагревается до ~600° для образования на поверхности стабильного слоя стекла. Во время обработки изделие вращается для равномерного нанесения покрытия. Установка снабжена входной и выходной шлюзовыми камерами, позволяющими вводить и вынимать образцы, не снимая вакуума. Ю. Шмидт

58208. **Способ производства и приспособление для изготовления и обработки изделий из стекла, имеющих преимущественно форму трубок или штабиков.** Дихтер (Verfahren und Vorrichtung zum Anfertigen und Umformen von vorzugsweise röhren- oder stabförmigen Gegenständen aus Glas. Dichter Jakob). Пат. ГДР 12716, 18.02.57

Для повышения прочности и упругости изделий предложено приспособление, в котором нагретая заготовка скручивается спиралеобразно одновременно с вытягиванием, сжатием или выдуванием. При нагревании заготовки держатели, в которых закреплены ее концы, вращаются с одинаковой скоростью, затем им придаются различные, заранее заданные угловые скорости, что и вызывает скручивание. Ю. Шмидт

58209 П. **Производство ампул.** Исисава Такэдзи [Иссики гарасу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1244, 23.02.56

Стеклянные трубки соответствующей длины поддерживаются в горизонтальном положении при помощи вращающихся роликов. На определенном расстоянии друг от друга расположены горелки, нагревающие отдельные участки трубки, которые под давлением вращающихся роликов формуются в шейки ампул; аналогично формуется также горлышко ампулы. Дно ампул формуется при помощи спец. сдавливающих роликов. Готовые ампулы отделяются в месте соединения дна одной ампулы с горлышком другой при помощи горелки с острым пламенем. М. Гусев

58210 П. **Способ приготовления многослойного стекла с изменяющимся светопропусканием путем наложения окрашенного слоя.** Кюль (Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtenglases mit durch Farbumschlag veränderlicher Lichtdurchlässigkeit. Kühl Georg Walter). Пат. ФРГ 960767, 28.03.57

Для приготовления многослойных стекол с изменяющимся светопропусканием предложено применение промежуточных слоев, в которых в результате обратимой фотохим. р-ции образуются при облучении в-ва с другим светопропусканием. В массу промежуточного слоя могут вводиться лейкоцианиды или карбиноловые основания, напр. лейкооснования парарозанилина, кристаллвиолета, малахитового зеленого или викторианского синего, а также их смеси. Могут добавляться также бензальдегиддифенилгидразон или анилосазон, приобретающие при освещении красную окраску. Для ускорения р-ции могут добавляться катализаторы. Возможно также добавление в промежуточный слой в-в, обратимо изменяющих окраску при пропускании электрич. тока. Ю. Шмидт

58211 П. **Способ покрытия тугоплавкой пластинки из стекла или другого материала неравномерным, прозрачным, прочно сцепленным с поверхностью электропроводящим слоем.** Лайтл (Verfahren zum Überziehen einer schwerschmelzbaren Platte aus Glas od. dgl. mit einer ungleichmässigen, transparenten, zusammenhängenden und elektrisch leitenden Schicht. Lytle William Orland) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. ФРГ 956346, 17.01.57

Покрываемая пластинка нагревается до т-ры выше 200°, но ниже ее т-ры размягчения, и обрызгивается р-ром, который при соприкосновении с поверхностью дает прозрачный электропроводящий слой. При этом струя р-ра направляется на покрываемую поверхность под таким углом, чтобы образующийся слой имел неравномерную толщину, а следовательно, и различное сопротивление в разных точках поверхности. Обрызгиваемая пластинка движется с такой скоростью, чтобы максим. толщина образующегося слоя не превышала 800 *мμ*. На края пластинки наносится электропроводящая эмаль, являющаяся электродом. Приведены составы р-ров для получения покрытий, содержащие соли Zn, Sn, Cd и In, а также состав эмали для электродов. Ю. Шмидт

58212 П. **Оптическое стекло с высоким показателем преломления.** Рес (Optisches Glas mit hoher Brechungszahl. Rehs Gerd) [Jenaer Glaswerk Schott und Gen.]. Пат. ФРГ 953284, 29.11.56

Предложены оптич. стекла с показателем преломления 1,69—1,72, содержащие (в %): SiO_2 3—10, B_2O_3 28—35, La_2O_3 17—25, CaO 10—15, ZnO 8—14 и, кроме того, PbO 0—8, BaO и SrO 0—10, ZrO_2 0—8. Эти стекла обладают пониженной скоростью кристаллизации и повышенной хим. устойчивостью. В качестве примера приводится стекло состава (в %): SiO_2 4, B_2O_3 31, La_2O_3 19, ZrO_2 6, PbO 6, CaO 14, ZnO 12, BaO 8, имеющее $n_D = 1{,}717$ и $v = 48$. Ю. Шмидт

58213 П. **Нанесение нитрида титана на оптические детали.** Кинан, Шарф, Парсонс (Titanium nitride coated optical element. Keenan William J., Scharf Philip T., Parsons William F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2784639, 12.03.57

Слой нитрида титана толщиной $> 1/8$ и < 1 длины волны света наносят на стеклянные детали в качестве в-ва, обладающего высоким показателем преломления. Вначале получают на стекле слой Ti испарением его в вакууме, а затем выдерживают образец в атмосфере N_2 при т-ре от 400° до т-ры размягчения стекла в течение 0,5—10 час. М. Серебрякова

58214 П. **Окрашенное многослойное или накладное стекло. Нёйман** (Farbiges Mehrschichten- oder Überfangglas. Neumann Curt) [Deutsche Spiegelglas-Aktien Ges.]. Пат. ФРГ 959404, 7.03.57

Предложено многослойное стекло для технич. и сигнализационных целей. На наружную поверхность окрашенного основного стекла наносится слой молочного стекла (белого или также окрашенного), которое скрывает окраску основного стекла в отраженном свете. При освещении же источником света изнутри видна окраска основного стекла. Ю. Шмидт

58215 П. **Способ и приспособление для изготовления многослойных стекол с полосами различной прозрачности и окраски. Якоби, Бёклинг** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Mehrschichtengläsern mit einer Zwischenschicht von streifenweise verschiedener Transparenz oder Farbe. Jacobi Richard, Boeckling Kurt) [Deutsche Tafelglas A.-G.]. Пат. ФРГ 959588, 7.03.57

Приспособление для нанесения на стекло полос различной прозрачности и окраски состоит из питателей, подающих поливаемые на стекло р-ры различного состава на отдельные участки поверхности, разграниченные разделительной стенкой. После высыхания р-ра на полученный промежуточный слой наклеивается второй лист стекла. Ю. Шмидт

58216 П. **Способ получения гибкой стеклянной пленки для электротехнических целей. Хенлейн** (Verfahren zur Herstellung einer biegsamen Glasfolie für elektrotechnische Zwecke. Hanlein Walter) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 958698, 21.02.57

Стеклянная пленка (СП) может быть получена вытягиванием расплавленного стекла из лодочки или из металлич. тигля со щелью в дне его. Машина для вытягивания регулируется для получения СП толщиной 10—30 μ. Для многих целей предпочитают получать СП с утолщенными бортами. Стекло для СП содержит SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, небольшие кол-ва щел.-зем. окислов и очень мало (или совсем не содержит) щел. окислов; TiO_2 и BaO, равно как один или несколько других щел.-зем. окислов, добавляются с тем, чтобы после отжига СП образовался титанат бария, обладающий высокой диэлектрич. постоянной. Возможно придать СП ферромагнитные свойства путем введения в состав стекла коллоидального Fe или Fe_2O_3. С. Иофе

58217 П. **Усовершенствование производства волокон, в частности стеклянных** (Perfectionnement à la fabrication de fibres, notamment de fibres de verre) [Soc. An. des Manufacture des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1124487, 11.10.56

Предметом изобретения является получение минерал., органич. и, в частности, стеклянных волокон из расплавленного материала центробежным способом. Расплав подается внутрь вращающегося с большой скоростью полого сосуда с отверстиями по его окружности. Под действием центробежной силы материал выбрасывается из отверстий в виде нитей, которые затем вытягиваются в волокна. Сосуд, вращающийся вокруг своей вертикальной оси со скоростью ~3000 об/мин имеет в своих стенках несколько рядов отверстий (~20 в каждом ряду, диаметр несколько десятых долей *мм*). У наружной стенки сосуда, в месте выхода из отверстий, нити подвергаются действию пламени или раскаленных газов и вытягиваются в волокна. С. Иофе

58218 П. **Приспособление для нагревания плохо проводящих тепло стержней для последующей обработки, в частности стеклянных стержней для прессования. Бенишке** (Einrichtung zum Erwärmen von schlecht wärmeleitendem stangenförmigem Gut für eine anschließende verformende Verarbeitung, insbesondere von Glasstangen zu Preßteilen. Benischke Fridolin) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 954287, 13.12.56

Предложено приспособление, в котором стержни нагреваются с помощью теплового излучения в длинных камерах, расположенных в виде буквы V, обращенной вершиной к приспособлению для обработки стержней. Каждый из стержней может выдвигаться из нагревательной камеры к приспособлению для обработки, причем отверстие другой камеры при этом закрывается крышкой. Ю. Шмидт

58219 П. **Способ получения пропитанной минеральной ваты. Нюстрём, Коллин** (Sätt vid framställning av impregnerad mineralull. Nyström E. H. B., Collin B. W.) [AB Statens Skogsindustrier.]. Шведск. пат. 150240, 31.05.55

Способ пропитки минер. ваты, полученной введением в расплав минерала раздувающего газа с переводом полученного волокна в суспензию, отличается тем, что пропитывающее в-во, напр. термореактивную смолу, вводят в суспензию тем же приспособлением, что и раздувающий газ, но без нагрева, причем одновременно струей газа диспергируют пластик, адсорбируемый в суспензии волокном. К. Герцфельд

См. также: Новая, полностью автоматизированная установка для приготовления шихты в стекольной пром-сти 57763

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

58220. **Новые строительные материалы. Будников П. П.**, Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 2—7

Приведен обзор свойств и способов приготовления пеностекла, стеклотекстолита, ячеистого бетона, известково-силикатных материалов, безобжиговых гипсовых строительных материалов, карбонатной извести и карбонатного портланд-цемента. М. Степанова

58221. **Об углекислом кальции. Такада**, Cement and Concrete, Сэмэнто конкурито, 1957, № 121, 20—25 (японск.)

58222. **О возможности обжига мелкокускового известняка в кольцевых печах. Караим** (O możliwościach wypalania drobnego kamienia wapiennego w piecach kręgowych. Karaim Teodor), Cement. Wapno. Gips, 1958, 14, № 1, 17—20 (польск.)

В целях использования для обжига извести отходов известняка размером меньше 30 *мм* применен метод предварительного брикетирования. Мелкокусковой известняк смешивался с молотой известью-пушонкой в соотношении 1 : 10 (по объему) или 1 : 20 (по весу) и с таким же кол-вом воды (отношение вода: известь = = 1—1,2). Брикет размером 15 × 15 × 30 *см* весил в сыром виде 16 *кг*, а после высушивания — 14,5—15 *кг*. Брикеты обжигались в кольцевых печах при т-ре до 1000°. Вес брикета после обжига уменьшился до 8,5—10 *кг* вследствие увеличения пористости. Хим. анализ брикетов показал, что полученная известь может быть отнесена к низшему сорту, характеризующемуся длительными сроками гашения. Вместе с тем она дает высокий выход теста при гашении. Качество извести может быть улучшено путем отсева мельчайших примесей и замены их мелким чистым сырьем. Б. Левман

58223. **Еще раз об обжиге известняка в размолотом состоянии. Роса И., Петр В., Шмагел И.**, Строит. материалы, 1958, № 1, 34—35

Описана работа опытной полупроизводственной уста-

новки, приведены результаты ее испытания. См. также РЖХим, 1957, 55143. М. Степанова

58224. Определение реакционной способности окиси кальция с помощью дифференциального термического анализа и гидратационного калориметра. Уэбб, Валт (Differential thermal and hydration calorimetric methods of determining the reactivity of calcium oxide. Webb T. L., Walt T. van der), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, 2, № 12, 258—270 (англ.)

Установлено, что CaO, полученная путем обжига гашеной извести, более реакционноспособна, чем CaO из $CaCO_3$. По мере повышения т-ры обжига гашеной извести от 500 до 1400° реакционная способность CaO понижается. При обжиге известняка это явление наблюдается лишь начиная с т-ры 900°. Б. Левман

58225. Фасадные облицовочные силикатные плиты на негашеной извести. Черный И. Л., Певзнер Э. Д., Гринштейн Х. Р., Курляндская С. Б., Демченко А. Я., Сб. научн. работ Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 73—82

Из известково-песчаной массы полупластичной консистенции (15—17% воды от веса сухих материалов) при вибрации в формах и автоклавной обработке можно изготовлять высокого качества облицовочные фасадные плиты. Масса готовится на песке, частично смолотом совместно с известью в соотношении 1 : 1,5 (активная CaO : песок). Для произ-ва силикатных плит пригодны кальциевая и доломитовая (высокомагнезиальная) известь. Содержание активной CaO в сухой массе составляет 6% при использовании кальциевой извести и 4% при использовании доломитовой. Приведена технологич. схема произ-ва облицовочных силикатных плит. Из резюме авторов

58226. Некоторые современные вопросы исследования и производства гипса. Сэкитани Митио, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 744, C 417 — C 427 (японск.)

58227. Получение формовочного гипса путем гидротермальной обработки в автоклавах. Печуро С. С., Тр. Совещания по произ-ву формовочн. гипса и его применению в различн. отраслях пром-сти. М., Промстройиздат, 1957, 73—85

Наиболее важными технологич. вопросами являются переход от пропаривания камня к сушке и сушка пропаренного камня. При сбросе давления в автоклавах отмечается резкое падение т-ры пропаренного камня, что способствует появлению двугидрата вторичного образования и вызывает ухудшение качества гипса. При сушке камня должна быть удалена как свободная влага, так и влага, вошедшая в состав вторичного двугидрата. Приводится сравнительное описание различных тепловых аппаратов (вращающихся самозапарников, варочных котлов БЮС и пр.) и описание произ-ва автоклавного гипса по схеме Росстромпроекта. Г. Копелянский

58228. Изучение структуры клинкера портланд-цемента. Кальеха-Каррете (Contribución al estudio de la estructura del «clíncer» de cemento de Portland. Calleja Carrete Jose), Rev. cienc. apl., 1955, 9, № 5, 422—431; № 6, 524—532 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 47597.

58229. Тонкопомольные цементы из клинкеров Хилковского и Ангренского заводов. Шипилов А. П., Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 90, 59—67

Чистые портланд-цементы обоих з-дов при помоле до уд. поверхности 4,5—5 тыс. *см²/г* превращаются в быстротвердеющие вяжущие (суточная прочность 200 *кг/см²*, а трехсуточная 400 *кг/см²*). Для сохранения сроков схватывания и ускорения процессов твердения необходимо дополнительное введение гипса в кол-ве 3—4% от веса клинкера. При добавках глиежа (Г) до 20% быстротвердеющие цементы могут быть получены при помоле до 5,0—5,5 тыс. *см²/г*, при 30% Г — при помоле до 6,2—6,5 тыс. *см²/г*. Получить домолом быстротвердеющий цемент при содержании Г > 30% невозможно. Домол цементов с содержанием Г > 20% нецелесообразен, так как значительно удлиняется время помола и резко уменьшается производительность мельниц. Б. Варшал

58230. Белитовый цемент. Печара (Cement belitowy. Pieczara Stefan), Cement. Wapno. Gips, 1958, 14, № 1, 9—11 (польск.)

Поскольку для произ-ва ячеистого бетона наиболее пригоден белитовый цемент, на цементном з-де Вейхерово освоен выпуск клинкера с содержанием C_2S ~ 62%. Обжиг производится в печи 2,4/2,0 × 35 *м*. Вес 1 *л* клинкера 1426 *г*; силикатный модуль составляет 3,06, глиноземный 2,0, КН = 0,72. Цемент обладает нормальными сроками схватывания и отвечает всем другим требованиям стандарта. Прочность его достигает к 28 суткам при испытании в р-рах пластичной консистенции: на изгиб 47,2—52,0 *кг/см²*, на сжатие 193—227 *кг/см²*. Вследствие пониженного тепловыделения цемент может быть применен для гидротехнич. строительства. Б. Левман

58231. О природе индукционного периода гидратации портланд-цемента с добавками гидрофильного пластификатора. Лукьянова О. И., Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 1034—1036

Замедление гидратации цемента происходит вследствие адсорбции ССБ на зародышах кристаллизации гидроалюмината кальция (ГК), образующихся с постоянной скоростью в течение индукционного периода. Постоянная скорость образования зародышей кристаллизации ГК обеспечивается постоянством пересыщения жидкой фазы суспензии, создаваемым исходной модификацией — безводн. алюминатом кальция. Основными факторами, определяющими продолжительность индукционного периода, являются начальная конц-ия пластификатора в водн. среде цементной суспензии, а также скорость связывания пластификатора возникающими центрами кристаллизации ГК. Определенную роль в пластифицирующем эффекте играет стабилизирующее действие адсорбционных слоев лигносульфонатов ССБ на первичных частицах цемента, предотвращающее образование коагуляционных структур. М. Маянц

58232. Производство цемента в шахтных печах. Свобода, Пакас (Производство на цимент в шахтови пещи. Свобода К., Пакас В.), Техника (Бълг.), 1956, 5, № 5, 45—47 (болг.)

58233. О неустойчивости безводных кальциевых алюминатов. Кузнецов А. М., Изв. Естеств.-научн. ин-та при Пермск. ун-те, 1957, 14, № 1, 57—63

Соединения, кристаллизующиеся с увеличением объема в сравнении с суммой объемов исходных компонентов, являются метастабильными. Механизм образования метастабильной структуры сводится к деформации анионной решетки (AlO_4^{-5}) при введении в ее состав одно- или двухвалентных катионов. Значительное увеличение мол. объема безводн. кальциевых алюминатов, достигающее 32% относительно суммы объемов окислов, связано с аномально низкой координацией катионов в кристаллич. решетке этих соединений. М. Маянц

58234. Спекаемость природного высокоглиноземистого сырья месторождения Таншань. Чжань Мин-да, Линь Цзу-сян, Научн. вестн. Scientia, Кэсюэ тунбао, 1957, № 7, 217—219 (кит.)

58235. К вопросу получения портланд-цемента из отходов глиноземной промышленности. Манвелян М. Г., Захаров Л. А., Айкакан ССР Гитутюннери

Академия. Зекуйцнер, Докл. АН АрмССР, 1958, **26**, № 1, 33—37 (рез. арм.)

Изучена возможность использования отходов глиноземного произ-ва на базе армянских нефелиновых сиенитов (так называемый серый шлам) для получения вяжущих в-в и, в частности, портланд-цементов. КН серого шлама 0,62, кремнеземный модуль $n = 5{,}02$, глиноземный модуль $p = 0{,}69$. Установлено, что серый шлам состоит из низкоосновных гидросиликатов общего вида $x\mathrm{CaO} \cdot y\mathrm{SiO_2} \cdot m\mathrm{H_2O}$. В качестве высокоглиноземистой корректирующей добавки рекомендуется использовать вместо дефицитных бокситов технич. гидроокись Al. Для произ-ва портланд-цемента марок «400» и «500» на базе серого шлама необходимо иметь 4-компонентную сырьевую смесь (в %): известняк 41, серый шлам 51, гидроокись Al 4,5, колчеданные огарки 3,5. Приведены хим. и минералогич. состав полученного клинкера. М. Степанова

58236. **Шестивалентный и общий хром (в цементе).** Кинан, Перон (Hexavalent chromium and total chromium. Keenan Robert G., Perone Vernon B.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, **18**, № 3, 231—234 (англ.)

С помощью разработанных аналитич. методов проанализирован на содержание Cr ряд образцов портланд-цементов США. В водн. экстракте (ВЭ), полученном после двукратной обработки образца, определялся как общий, так и 6-валентный Cr. В высушенных остатках, полученных при водн. экстракции, и в натуральных образцах цемента определялся только общий Cr. Эти материалы разлагались сплавлением со смесью безводн. Na_2CO_3, K_2CO_3 и KNO_3. Плав выщелачивался водой с несколькими каплями спирта. Для определения 6-валентного Cr к аликвотной части ВЭ добавляли 4 н. H_2SO_4 до pH 1,0. В этот р-р вводили дифенилкарбазид, и после появления окраски устанавливали pH-2,0 с помощью 4 *M* р-ра NaH_2PO_4. Определение Cr производилось на спектрофотометре при 540 *мμ*. Общий Cr определялся по методу, описанному в Analit. Chem., 1952, **24**, 1016—1020. Установлено, что содержание общего Cr в обычно применяемом для бетонных сооружений цементе типа I (по классификации Американского об-ва испытания материалов) доходит до 60 *μг/г*. Содержание водорастворимого Cr 8,8 *γ/г*. Кол-во 6-валентного Cr в ВЭ 0,03 ÷ 7,8 *γ/г*. В ВЭ, полученных из цементов типа II, III и V, максим. содержание 6-валентного Cr составляет соответственно 1,8; 8,7 и 3,4 *γ/г*. Во влагонепроницаемом цементе эта величина достигает 8,8 *γ/г*. Л. Херсонская

58237. **Применение ускоренного анализа сырьевой муки в контроле производства цемента.** Бок, Зимхен (Die Anwendung der Rohmehl — Schnellanalyse als Überwachungsprüfung für die Zementproduktion. Bock D., Simchen H.), Silikattechnik, 1958, **9**, № 2, 79—82 (нем.; рез. англ., русск.)

Приведена методика ускоренного анализа. Продолжительность определения SiO_2; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO приблизительно 90 мин. Из резюме авторов

58238. **Испытания различных видов цемента на износостойкость и сравнение их с дорожным цементом.** Яманэ, Мори. Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, **10**, 260—266. Дискус., 266

58239. **Зола-унос и возможности ее использования.** Жарриж (Les cendres volantes et leurs possibilités d'utilisation. Jarrige A.), Ann. mines, 1957, oct., 649—672, nov., 707—725 (франц.)

Приведена характеристика гранулометрич. состава, об. веса, т-ры плавления, поглощения жидкостей и хим. состава золы-уноса различных ТЭЦ Франции. Рассмотрены технико-экономич. вопросы использования. И. Смирнова

58240. **Исследование свойств топливных шлаков и пути их применения в строительстве.** Козак (Naukowo — doświadczalne badania żużli paleniskowych i wytyczne stosowania ich w budownictwie. Kozak Roman), Mater. budowl., 1958, **13**, № 1, 4—7 (польск.)

Проведенные исследования различных польских топливных шлаков показали, что они по своим хим. и физ. свойствам вполне пригодны для изготовления местных вяжущих. Образцы известково-шлаковых вяжущих, шлакобетона (ШБ) на основе цемента и ШБ на основе цемента и извести при испытаниях обнаружили нормальные строительно-технич. свойства. R_{28} ШБ при расходе цемента 100—200 *кг/м³* составляет 16,7—28,4 *кг/см²*. Увеличение расхода цемента не дает соответствующего прироста прочности ШБ. Прочность ШБ на основе цемента и извести (50 + 50) несколько ниже, но при добавке 25% песка R_{28} достигает 23,7—27,1 *кг/см²*. ШБ низких марок может применяться при изготовлении стеновых элементов для одноэтажных зданий, а ШБ с $R_{28} \geqslant 25$ *кг/см²* — для произ-ва крупных стеновых блоков и панелей. Б. Левман

58241. **О возможностях улучшения отвального котельного шлака из г. Ославаны выщелачиванием водой.** Матоушек (O možnosti zušlechtění škváry ze starého oslavanského odvalu vypíráním vodou. Matoušek Milan), Sbor. Vysokého učení techn. Brně, 1967, № 2, 177—183 (чешск.; рез. русск., нем.)

Отмечается, что отвальные шлаки содержат большое кол-во сульфатов и особенно сульфата Ca. Предлагается система промывных резервуаров, с помощью которой можно достичь выщелачивания сульфатов. Из резюме автора

58242. **О химическом составе шлака для высокосульфатного шлакового цемента.** Танака, Сакаи, Яманэ, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, **10**, 119—125 (японск.)

58243. **Указания по изготовлению и применению сульфатно-шлаковых цементов (бесклинкерных и малоклинкерных).** Будников П. П. (Wskazówki dotyczące sporządzania i stosowania cementów siarczanowo-żużlowych (bezklinkeowych i o małej zawartości klinkru). Budnikow P. P.), Cement. Wapno. Gips. 1957, **13**, № 12, 289—295 (польск.)

Описывается опыт получения и применения бесклинкерного сульфатношлакового цемента (СШЦ) в СССР. Характеризуются основные строительные свойства СШЦ и пути их улучшения при помощи небольшой добавки извести или портланд-цементного клинкера. Приводится схема произ-ва СШЦ. Б. Левман

58244. **Технологические схемы сушки и измельчения сырьевой смеси. Части I, II.** Тонри (Raw mix drying and grinding systems. Parts I, II. Tonry J. R.), Pit and Quarry, 1957, **50**, № 1, 96, 98, 100, 105, 128, 156, № 2, 102—103, 106—108, 115 (англ.)

I. Приведены технологич. схемы и характеристика промышленных установок, в которых производятся в комбинации сушка и измельчение материалов. Рассмотрены методы контроля технологич. процесса: по силе тока, потребляемого элеватором или сепаратором, и по расходу энергии в мельнице, а также по звуку, издаваемому работающей мельницей. И. Смирнова

II. Приводится примерный расчет расхода тепла на сушку сырьевых материалов в мельнице и описываются различные сушильно-размольные схемы. По одной из них, состоящей из мельницы, работающей в замкнутом цикле с сепаратором, циклонного и рукавного пылеуловителей и транспортных устройств, сырье поступает в мельницу вместе с горячими отходящими газами вращающейся печи, которые просасываются вентилятором, установленным за циклоном. Имеется вспомогательная мазутная топка. Газы поступают в

систему с т-рой 200—340° и выходят из циклона с т-рой ~ 50°. По другой схеме помол производится в двухкамерной мельнице, работающей в замкнутом цикле с классификатором. Сушка производится горячим воздухом, подаваемым в мельницу из спец. топки. По третьей схеме (однокамерная мельница, работающая в замкнутом цикле) горячий воздух из газовой топки поступает прямо во внутренний конус сепаратора. По четвертой схеме горячие газы из топки поступают в сепаратор в нескольких точках. Современные сушильно-размольные установки оборудованы автоматич. приборами, регулирующими подачу топлива и горячего воздуха в зависимости от влажности материала.

Б. Левман

58245. **Применение радиоактивных изотопов для определения износа мелющих шаров. Побережскин, Юбанк, Калкинс, Уэснер, Кемпбелл** (Radioactive-tracer technique for studying grinding ball wear. Pobereskin M., Ewbank N. M., Jr, Calkins G. D., Wesner A., Campbell J. E.), Mining Engng, 1957, 9, № 12, 1356—1358 (англ.)

Для опытов были взяты шары из различных сортов стали, содержащие изотопы Fe^{59} и Cr^{51}. Шары были разбиты на 10 групп по 19 в каждой. Одна из групп имела миним. интенсивность излучения, у каждой из остальных интенсивность повышалась по отношению к предыдущей на 33%. Радиоактивные шары (РШ) были загружены в цементную мельницу, содержавшую ~ 40 *т* обычных шаров, и через 108 дней выгружены из нее. Выделение РШ из общей массы загрузки производилось с помощью счетчиков Гейгера.

Б. Левман

58246. **Краткие сведения о контроле тепловых потерь на цементном заводе компании «Нихон сэмэнто» в Осака. Нисикава,** Нэцу — канри сирё, Heat Engng, 1957, № 3, 16—20 (японск.)

58247. **О дозировке кокса в известково- и цементнообжигательных шахтных печах. Эйген** (Koksdosierung beim Kalk- und Zementschachtofen nach dem Heizwert des Roh- oder Trockenkokses? Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1958, 11, № 1, 10—12 (нем.; рез. англ., франц.)

Для достижения постоянной величины теплообразования в зоне обжига необходимо дозировать кокс по теплотворной способности не сырого, а сухого кокса. Указывается, что при коксе с влажностью 15,65% расход чистого сухого кокса на 1 *т* известняка увеличивается по сравнению с коксом 30% влажности на 0,81 *кг*.

Г. Копелянский

58248. **Производство стеновых малогабаритных блоков на основе тонкоизмельченных местных цементов. Черный И. Л., Ходский Л. Г., Гринштейн Х. Р., Кантор Р. И., Шарейко Л. В.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 44—72

Экспериментальным з-дом НИИСМ БССР разработана технология получения малогабаритных блоков с применением местных тонкомолотых очажных цементов, глинит-цементов, а также местных цементов типа гродненского вяжущего (местное гидравлич. вяжущее в-во, полученное путем обжига карбонатных суглинков и мела). Приведены характеристики и способы получения местных вяжущих. Описана технология изготовления стеновых блоков с щелевидными пустотами на базе цементов и малогабаритных блоков на базе местных вибромолотых цементов.

М. Степанова

58249. **Автоклавная цементная плитка полусухого прессования для облицовки стен и полов. Певзнер Э. Д., Павлова М. П.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 105—110

Предложен способ изготовления 2-слойной цементной облицовочной плитки из жестких цементно-песчаных смесей при эффективном уплотнении их высоким прессовым давлением. Для ускорения процессов твердения и получения высокой прочности плитки подвергались автоклавной обработке. Для изготовления плиток были использованы следующие материалы: белый портланд-цемент (приведен хим. состав) с нормальной густотой цементного теста 25%, серый (обыкновенный) портланд-цемент с нормальной густотой 28%, песок и красящие пигменты. В/Ц верхнего слоя 0,12. Подробно описана технология изготовления. Приведены физ.-мех. свойства плиток. Стоимость цементных плиток в полтора раза меньше, чем керамических.

М. Степанова

58250. **Конвейерная машина для изготовления цементно-песчаной черепицы. Витол Я., Шибалов И.,** Народное х-во Сов. Латвии, 1957, № 1, 32—34

Приведены схема, описание работы и требования, предъявляемые к исходным материалам.

М. Степанова

58251. **К вопросу экономичного приготовления доброкачественного бетона. Павлик** (K otázke hospodárnej výroby kvalitného betónu z hľadiska reologického. Pavlík Adolf), Inžen. stavby, 1958, 6, № 1, 14—21 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

За основную характеристику при выборе бетонных смесей рекомендуется принимать подвижность бетонной смеси. Рассматривается вопрос влияния на подвижность мелких фракций заполнителя, частоты вибрации, пластифицирующих добавок. Описан способ измерения подвижности новым простым прибором.

Из резюме автора

58252. **Влияние гидрохлоралюминатных соединений на прочность и долговечность цементного камня в бетоне. Саввина Ю. А., Серб-Сербина Н. Н.,** Строит. пром-сть, 1956, № 9, 31—36

Отмечается, что условия образования гидрохлоралюминатов Ca в цементном камне на различных стадиях его твердения определяют прочность и долговечность бетона. В зависимости от минералогич. состава цемента и условий твердения бетона для каждого цемента имеются свои оптимальные конц-ии добавок хлоридов Ca и Na, соответствующие физ.-хим. процессам, обусловливающим лучшие строительные свойства бетона, наибольшую интенсивность твердения и достижение расчетной прочности бетона в наиболее короткие сроки. Для высокоалюминатных цементов наиболее целесообразно применять один NaCl или р-р $CaCl_2$ и NaCl в отношении ≤ 1 : 4. Для среднеалюминатных цементов (C_3A до 8%) соотношение $CaCl_2$ к NaCl должно быть 1 : 1 и общая конц-ия ≤ 22%. Для низкоалюминатных цементов соотношение $CaCl_2$ и NaCl возможны в пределах от 1 : 1 до 4 : 1 в зависимости от общей конц-ии солей. При отношении 1 : 1 общее содержание солей возможно до 26—27%, при 4 : 1 — не выше 22%. Для быстротвердеющих цементов с низким содержанием C_3A соотношение $CaCl_2$ и NaCl возможно от 2 : 1 до 4 : 1 и конц-ия солей до 23—25%.

Резюме авторов

58253. **Добавки для бетона. Нараянан** (Admixtures in concrete. Narayanan R.), Indian Builder, 1957, 5, № 12, 93—96 (англ.)

Пуццолановые добавки (Д) классифицированы на природные (вулканич. туфы, пемзы и т. д.) и искусственные (золы, доменные шлаки и пр.). Наиболее широко распространенной Д в Индии является тонкомолотый кирпичный бой. Активность этой Д зависит от минералогич. состава сырья, т-ры, степени обжига и примесей. Исследованиями установлено, что данная Д позволяет значительно снизить расход цемента, усадку бетона, теплоту гидратации, улучшить удобообрабатываемость (особенно при тощих смесях), повысить сульфатостойкость и водонепроницаемость. В Индии в со-

став цемента вводится также до 30% тонкодисперсной золы совместно с небольшим кол-вом воздухововлекающих Д, что способствует повышению прочности при сжатии, снижает усадку и повышает морозостойкость бетона. Вторая группа Д, не обладающая пуццолановыми свойствами, может быть классифицирована в следующие группы: Д, повышающие удобообрабатываемость бетонных смесей,— органич. пластифицирующие в-ва; воздухововлекающие Д — винсол и др.; Д, способствующие расширению бетонной смеси — алюминиевый порошок, сапонин; диспергирующие и смачивающие Д — лигносульфоновые и нафталинсульфоновые к-ты; Д, способствующие повышению плотности бетона — винная, лимонная и сахарная к-ты; ускоряющие процесс твердения Д — хлористый кальций, триэтаноламин и др.; Д-замедлители — кальциевые, натриевые и аммонийные соли лигносульфоновых и адипиновых к-т; Д, повышающие водонепроницаемость бетона,— растворимые стеараты натрия, калия и аммония, кальциевые мыла, битумы и смолы, а также такие порозаполняющие материалы, как молотый мел и тальк; Д, окрашивающие бетон,— пигменты различного цвета.

В. Горшков

58254. **Улучшение свойств бетона добавками смол.** Минабэ, Resin Finish. and Applic., Дзюси како, 1957, 6, № 1, 27—32 (японск.)

58255. **Бетон и высокомолекулярные вещества.** Тория, Кобунси, 1957, 6, № 61, 171—176 (японск.)

58256. **Влияние кремнийорганических добавок на стойкость бетона. Лейбович Х. М., Капкин** М. М., Научн. сообщ. Всес. н.-и. ин-т цементн. пром-сти, 1957, № 1 (32), 18—22

См. РЖХим, 1958, 18755.

58257. **Оптимальные добавки хлористых солей к бетонным смесям, укладываемым в дорожные покрытия при отрицательных температурах. Овчаров** В. П., Бетон и железобетон, 1958, № 2, 55—60

Добавки хлористых солей ($CaCl_2$ + NaCl) в кол-ве до 15% в холодные бетоны не вызывают ухудшения механич. прочности (при достижении до замораживания 50% проектной прочности). Введение NaCl замедляет схватывание и падение подвижности смеси с добавками $CaCl_2$. Быстрота схватывания и падения подвижности смесей, имеющих отрицательную т-ру, увеличивается при повышении содержания в цементах трехкальциевого алюмината и увеличения тонкости помола. Скорость схватывания смесей при т-рах в них до $-10°$ и величина оптимальных добавок $CaCl_2$ устанавливаются по их подвижности и в соответствии с дальностью доставки смеси. Назначение дозировок солей рекомендуется производить в основном по т-ре бетона. Приведена таблица распределения т-р в бетонной плите в зависимости от т-ры наружного воздуха.

Б. Варшал

58258. **О некоторых свойствах «холодных» бетонов.** Якуб И. А. В сб.: Бетоны и растворы. М., Гос. изд. лит. по стр-ву и архитект., 1957, 123—134

Исследован вопрос об усадочных деформациях, прочности и миграции солей «холодных» бетонов (ХБ), а также вопрос о коррозии арматуры. Усадочные деформации ХБ в период твердения на морозе не превышают по величине усадочных деформаций обычного бетона. При повышении т-ры усадочные деформации ХБ резко возрастают и в несколько раз превосходят величины деформаций обычного бетона. Высокоалюминатные цементы, отличающиеся большим объемом гелеобразных масс, дают большую величину усадки. ХБ на указанных цементах, твердевших при отрицательных т-рах, не достигают в возрасте 60 дней 100%-ной прочности бетонов, твердевших при нормальной т-ре. Миграция и вымывание введенных хлористых солей, образование высолов на поверхности ХБ портят внешний вид сооружений. Арматура в ХБ подвергается коррозии в значительно большей степени, чем в обычном бетоне.

Б. Варшал

58259. **Бензонепроницаемый бетон. Шац Р. С.,** Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1958, № 2, 13—16

Для придания свойства непроницаемости рекомендуется добавлять к бетону колл. гидрат окиси Fe.

М. Степанова

58260. **Принципы вакуумирования бетона. Левьян** (Die Prinzipien des Vacuum — Concrete — Verfahrens. Leviant I.), Beton, 1958, 8, № 2, 37—43 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны технологич. схема вакуумирования, происходящие при этом физ. явления в бетоне и поведение его отдельных компонентов, изменения структуры, конечные результаты. Указаны основные преимущества вакуумирования: уплотнение бетона, возможность изготовления и немедленной распалубки тонкостенных конструкций. Изложены практич. приемы вакуумирования при изготовлении различных сборных и монолитных конструкций: криволинейных оболочек, плит разных размеров, труб, резервуаров, монолитных стен, при каркасном строительстве, различных покрытиях, бетонировании крутых склонов и т. д.

Е. Дунаевский

58261. **Электрический прибор для контроля пластичности бетонной смеси. Леушин А. И.,** Гидротехн. стр-во, 1958, № 3, 49—51

Разработан метод определения пластичности бетонной смеси, основанный на использовании зависимости силы тока электродвигателя от пластичности бетонной смеси. Описаны конструкция и принцип действия приборов для непрерывного измерения пластичности. Внедрение последних позволяет непосредственно в процессе приготовления бетонной смеси контролировать и корректировать пластичность бетона.

М. Степанова

58262. **Изменение прочности и объемного веса бесцементного термозитобетона в зависимости от его возраста. Леличенко В. Г.,** Бетон и железобетон, 1958, № 2, 63—65

Интенсивность роста прочности термозитобетона на шлаковом вяжущем после пропаривания мало отличается от интенсивности роста прочности тяжелых бетонов (предел прочности образцов на сжатие по истечении года составил 147% по отношению к 28-суточной прочности). Уменьшение об. веса наиболее интенсивно идет в первые 3 месяца (на 7,5%), достигая к одному году 9,8%. Снижение об. веса термозитобетона, происходящее за счет влагоотдачи, будет продолжаться значительно больше года.

Б. Варшал

58263. **Состав, контроль и область применения легкого бетона. Джонс, Стивенсон** (Proportioning, control, and field practice for lightweight concrete. Jones Truman R., Stephenson Henson K.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, Part 1, 29, № 6, Proceedings, 54, 527—535 (англ.)

Изучены свойства 50 разлчных составов бетона в зависимости от вида заполнителя, содержания воды, вида и кол-ва цемента, а также от кол-ва и качества воздухововлекающих добавок. Опытами установлено, что при нормальном содержании цемента бетонная смесь получается высокого качества при содержании вовлеченного воздуха в кол-ве от 4 до 7%. Для получения удобообрабатываемой смеси пористый заполнитель должен быть увлажнен за 24 часа до пробного замеса. Бетон на пористом заполнителе имеет осадку конуса приблизительно на 5 *см* меньше, чем тот же бетон, но имеющий в качестве заполнителя песок и гравий. При укладке бетона необходимо применять вибрирование. Наилучшие результаты дает применение вибра-

ции с частотой 7200 периодов в 1 мин., что приблизительно вдвое больше, чем обычно принятая частота при укладке бетона на песке и гравии. В. Горшков

58264. **Пенобетон с применением вспученных шлаков. Лакотецкий Г. И., Багрий Я. И.,** Сб. научн. работ студ. Донецк. индустр. ин-т, 1957, вып. 2, 105—107

Описан способ изготовления термоизоляционных плит с использованием в качестве заполнителя крупной фракции термозита. Для приготовления легких термоизоляционных бетонов применяли 2 основные фракции шлаковой пемзы: фракция 2,5—5 *мм* — 35% и 5—40 *мм* — 65%. При этом вследствие частичного заполнения крупных пор шлака эффективность термозита снижается, особенно в случае применения мелкой фракции. Для повышения эффективности термозита рекомендуется применять следующий фракционный состав: 5—15 *см* — 60% и фракция < 5 *см* — 30%. Изготовленная опытная партия плит с заполнителем из термозита 50% по объему оказалась отличного качества. Об. в. 600 *кг/м*^{3}, прочность на сжатие 9—12 *кг/см*^{2}. Предложенный способ дает возможность сократить расход цемента в 2 раза, сократить выход брака и увеличить производительность на 40%.

М. Степанова

58265. **Водные свойства и поверхностная энергия мелкозернистых песков. Ступаков Г. И.,** Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 90, 87—97

Изучены краевой угол смачивания, водоудерживающая способность и поверхностная энергия мелкозернистых песков (МП). Указаны конструкции приборов и методы определения параметров. Установлено, что поверхность МП обладает хорошей смачиваемостью, а величина поверхностной энергии минералов, приходящаяся на 1 *см*^{2} поверхности, практически одинакова. Поэтому характер сцепления поверхности цементного камня с поверхностями различных песков, зависящий от поверхностной энергии, идентичен.

Б. Варшал

58266. **Контроль качества бетона с учетом закона больших чисел. Ридрих** (Qualitätskontrolle von Beton mit der Großzahl-Methodik. Riedrich Max), Bauplan ung-Bautechnik, 1958, 12, № 1, 22—26 (нем.)

Оценка качества бетона по результатам единичных результатов при испытании контрольных образцов является недостаточной. Необходима статистич. обработка большого кол-ва результатов испытаний за определенный период времени, что позволит иметь суждение о средней прочности бетона и о возможной изменчивости результатов. Е. Штейн

58267. **Определение потери прочности бетонов при испытании на морозостойкость без разрушения образцов. Латишенко В. А.** В сб.: Исслед. по бетону и железобетону. Вып. 2. Рига, АН ЛатвССР, 1957, 61—96

Изменения прочности бетона под влиянием различных факторов могут быть определены без разрушения образцов путем измерения динамич. модуля упругости (ДМУ) и логарифмич. декремента затухания (ЛДЗ). ДМУ определялся с помощью прибора типа ИЧМК-2, ЛДЗ — по ширине амплитудного резонансного пика. Для определения ЛДЗ использовался переконструированный прибор ИЧМК-2: в схему было дополнительно введено шесть поддиапазонов, позволяющих определять частоты колебаний образцов с точностью до ± 5 *гц*. Для точного определения амплитуд был сделан отвод из ИЧМК-2 к входу вертикального усиления осциллографа ЭО-7. Исследованиями установлено, что ЛДЗ является характеристикой, более чувствительной к изменениям в структуре, чем ДМУ. Предложена ф-ла для определения потери прочности бетона при его испытании на морозостойкость. Сравнение фактич. прочности образцов при изгибе с расчетной показало, что средняя квадратичная ошибка составляет $\pm$ 6,9%. Библ. 26 назв. М. Маяц

58268. **Исследования сцепления и трещинообразования двух видов бетонов. Гжегожевский** (Badania nad zespoleniem dwóch różnych betonów i warunki tworzenia sie rys. Grzegorzewski Wiktor), Inż-ia i budown., 1957, 14, № 12, 405—414 (польск.)

Проводились опыты по проверке сцепления между свежим и затвердевшим бетоном в условиях работ по омоноличиванию поврежденных железобетонных конструкций. Исследовалось сцепление свежего бетона с предварительно напряженными бетонными досками (плитами), изготовленными из портланд-цемента марки «350» с базальтовым заполнителем. У досок с большим натяжением струн сцепление со свежим бетоном оказалось значительно выше, чем у менее напряженных досок. Лучшее сцепление показали также доски, смоченные перед бетонированием цеметным молоком.

Б. Левман

58269. **Условия выдержки и прочность бетона с добавкой летучей золы. Ватанабэ,** Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1957, № 122, 8—14 (японск.)

58270. **Метод исследования песков для асфальтовых бетонов. Замниус Ф. К.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 316

Предложен метод определения активности песка, т. е. способности его к взаимодействию с битумом. В качестве характеристики активности принят показатель смачивания его битумом (условно «битумоемкость песка») — кол-во битума, которое свободно удерживается поверхностью песка при установленной рабочей т-ре нагрева компонентов при приготовлении асфальтовой смеси. Описана методика измерения. Предложенный метод позволяет выявить требуемую степень активности минер. порошка для асфальтобетона и дает возможность ориентировочно определить потребное для смеси кол-во битума. М. Степанова

58271. **Новые качественные показатели заполнителей дорожных бетонов. Яраи** (Betonburkolatok adalék kanyagának új minőségi jellemzői. Járay Jenő), Magyar építőipar, 1957, 6, № 9—10, 361—366 (венг.)

Одним из недостатков бетонов является расхождение между запроектированными и действительными значениями их прочностей. Отмечается, что поверхность зерен заполнителя влияет на прочность бетона. Для устранения указанных расхождений и для повышения прочности бетона рекомендуется улучшать качества заполнителя, особенно мелкого. Подчеркивая зависимость между способностью уплотняться и поверхностью зерен заполнителя, автор показывает, что эта зависимость может быть использована как показатель качества заполнителя. Приводятся предельные значения уплотняемости и поверхности зерен, учитывая которые можно получить наименьшее расхождение при определении прочности бетона. Поверхность зерен мелкого заполнителя должна быть в пределах 25—50 *см*^{2}/*г*. Кол-во фракции размером $< 0,1$ *мм* не должно превышать 9%. Величина уплотняемости $\geqslant$ 0,58. Библ. 6 назв. Д. Пюшпек

58272. **Исследование дорожного асфальтового бетона. Волков М. И.,** Тр. Харьковск. автомоб.-дор. ин-та, 1958, вып. 21, 147—156

Краткий обзор н.-и. работ кафедры дорожностроительных материалов, выполненных под руководством автора за 1947—1957 гг. Библ. 28 назв. М. Степанова

58273. **Лабораторные исследования бетона для дорожных покрытий, приготовленного с применением золы — уноса. Аоки,** Добоку гидзюцу, 1956, 11, № 11, 18—29 (японск.)

58274. **Мокрый способ пылеулавливания находит все более широкое применение. Сейферт** (Dust control — wet collector has wide process applications. Seifert Harry E.), South. Power and Ind., 1958, 76, № 2, 42—43, 104 (англ.)

Установленный на з-де легких заполнителей мокрый пылеуловитель новой конструкции обеспечивает почти полное обеспыливание отходящих газов вращающихся печей. Т-ра газа на входе в пылеуловитель составляет ~200°. Для предохранения от истирающего действия пыли, а также тепловой и хим. коррозии пылеуловитель построен из специально обработанного дерева и скреплен деревянными гвоздями. Спец. пороги внутри пылеуловителя направляют поток газа таким образом, чтобы обеспечить максим. увлажнение пыли водой, поступающей через боковые сопла. Пылеуловитель работает без ремонта уже 4 года. Б. Левман

58275. **Экспериментальное исследование прочности бетона на сжатие (при наложении частичной нагрузки на бетонные опоры). Ито,** Cement and Concrete, Сэмэнто конкурито, 1957, № 123, 9—15 (японск.)

58276. **Определение напряжений в бетоне измерением его удлинений. Вейль** (Spannungsermittlung an Beton durch Dehnungsmessungen. Weil Gustav), VDI-Zeitschrift, 1957, 99, № 36, 1781—1786 (нем.)

Отмечается, что прочность и упругость бетона зависят от его структуры, возраста, условий твердения, температурных влияний. При правильном учете этих факторов, а также усадки и ползучести бетона можно, исключив их влияние, определить напряжения в бетоне измерением его удлинений. Этот способ применяется все чаще. Большое значение в данном случае имеет правильная методика измерения различных свойств бетона. Описаны методика предлагаемого способа определения напряжений в бетоне путем измерения его поверхностных удлинений и применяемые при этом механич. и электрич. измерительные приборы. Е. Дунаевский

58277. **Влияние тонкости помола цемента и добавок на морозостойкость цементного раствора. Иванов Ф. М.,** Бетон и железобетон, 1958, № 2, 70—71

Увеличение тонкости помола высокоалюминатных цементов (Ц) без добавок может привести к понижению морозостойкости р-ров. Добавка гипса и регулирование его кол-ва в зависимости от тонкости помола приводит к повышению морозостойкости р-ра на Ц тонкого помола. Добавка хлористого кальция в отдельных случаях может компенсировать недостаток гипса в тонкомолотом Ц и повысить морозостойкость цементного р-ра. Б. Варшал

58278. **Влияние давления при формовке на свойства асбесто-цементных плит. Итикава,** Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 450—453 (японск.)

58279. **Механизация производства волнистого шифера. Гражданский С.,** Народное х-во Сов. Латвии, 1957, № 1, 17—18

В целях повышения производительности труда в процессе произ-ва волнистого шифера на Броценском комбинате осуществлено изготовление и освоение волнировочно-стопирующего агрегата, состоящего из электромагнитного подавателя металлич. волнистых прокладок, волнировщика и стопировщика. Описана работа агрегата. В результате применения описанной выше механизации произ-ва повысилось качество продукции; освобождено от ручного труда 60 рабочих и получена годовая экономия 812 тыс. рублей. И. Михайлова

58280 Д. **Улучшение физико-механических свойств и усовершенствование технологии цементогрунта для устройства фундаментов. Токин А. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Н.-и. ин-т оснований и подземн. сооруж. Акад. стр-ва и архитект. СССР, М., 1958

58281 Д. **Выбор цементов, составов бетона и усовершенствование технологии для железобетонных плит-оболочек морских гидротехнических сооружений. Капкин М. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1957

58282 Д. **Исследование некоторых вопросов технологии и свойств высокопрочных мелкозернистых бетонов автоклавного твердения. Краснова Г. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Н.-и. ин-т строит. материалов, отделки и оборуд. зданий Акад. стр-ва и архитект. СССР, М., 1958

58283 П. **Шахтная печь для обжига извести или цемента с пылеотделительной установкой. Люр** (Kalk-oder Zementschachtofen mit angeschlossener, mit Filterflachen arbeitender Entstaubungsanlage. Lühr Heinrich). Пат. ФРГ 942679, 3.05.56

Шахтная печь отличается тем, что по периметру загрузочных люков в верхней ее части, из которой отводятся отходящие газы к пылеотделительной установке, предусмотрены воздуховоды для подачи нагретого воздуха из воздушной рубашки зоны горения в верхнюю часть печи. Е. Штейн

58284. **Состав для повышения водонепроницаемости цемента. Юхара, Тамико** Японск. пат. 5242; 5243, 30.06.56

Пат 5242. 0,7 *кг* парафина нагревают до 130°, к расплавленному парафину добавляют 0,3 *кг* полиэтилена и вновь подогревают до 200°, все время тщательно перемешивая. Затем через некоторое время т-ру смеси понижают до 90°. Отдельно приготовляют водн. р-р натриевого мыла (400 *г* мыла на 2 *л* воды) и подогревают его до 95°. Смесь парафина с полиэтиленом небольшими дозами добавляют к р-ру мыла, все время тщательно перемешивая. Когда смесь парафина с полиэтиленом полностью перемешается с р-ром натриевого мыла, образуется колл. р-р, который охлаждают на воздухе до комнатной т-ры, время от времени перемешивая, и получают гидрофобный состав, в виде пасты. 1 *кг* полученной пасты растворяют в 10 *л* воды и кистью или путем распыления наносят этот р-р на сухую поверхность стен. Мельчайшие частицы парафина и полиэтилена, содержащиеся в р-ре, легко проходят в поры стен и образуют водонепроницаемую пленку. В тех случаях, когда эта паста применяется для придания водонепроницаемости бетону или цементу, тогда 1 *кг* этой пасты растворяют в 40 *л* воды и полученный р-р добавляют к цементному р-ру или бетону. Пример. Плита из пемзы, с очень высоким коэф. пористости, толщиной 3 *см* и весом 3,7 *кг* была покрыта слоем патентуемого состава толщиной 1 *см*. Спустя 20 суток после ее покрытия плита была помещена на 24 часа в воду на глубину 5 *см*. Через 24 часа плиту вынули из воды и взвесили. Вес ее увеличился всего лишь на 20 *г* или на 0,6%.

Пат. 5243. 0,5 *кг* парафина расплавляют при 130°, к расплавленному парафину добавляют 0,2 *кг* полиэтилена и, тщательно перемешивая, подогревают до 200° (полиэтилен хорошо растворяется в парафине). Смесь парафина с полиэтиленом небольшими дозами добавляют к 2 *л* керосина, все время тщательно перемешивая (вместо керосина могут быть использованы бензин, легкие минер. и машинное масла). Когда смесь парафина и полиэтилена полностью растворится в керосине, добавляют еще 6 *л* керосина. Затем р-р охлаждают на воздухе или принудительно до комнатной т-ры и получают эмульсию белого цвета. Полученную эмульсию наносят на поверхность бетона. В. Зломанов

См. также: Кристаллохимия силикатов Са 56509

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

58285. **Предупреждение уноса щелочи из декарбонизаторов.** **Дильман В. В., Казарновская Л. И.,** Кислород, 1958, № 3, 35—36

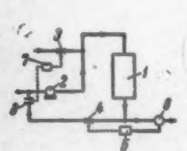
Унос водн. р-ра NaOH обусловлен присутствием в р-ре поверхностноактивных в-в (продуктов окисления смазочных масел). Унос предотвращается добавлением в р-р компрессорного или трансформаторного масла в кол-ве ~ 0,5 *мл* на 1 *л* р-ра NaOH. В. Герцовский

58286. **Практика забора воздуха кислородным цехом по трубопроводу на дальнем расстоянии.** **Ветров Г. П., Кальфус М. К.,** Кислород, 1957, № 5, 24—25

На хим. з-де, включающем карбидный и ацетиленовый цехи с постоянным выделением ацетилена в атмосферу, забор воздуха для кислородных установок производится в 1,5 *км* от кислородного цеха; при этом накопление ацетилена в кислороде полностью не исключается, но содержание его резко уменьшается. А. Ровинский

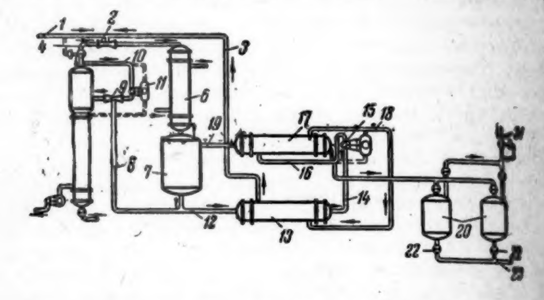
58287 П. **Очистка газов или газовых смесей.** **Уэбстер** (Improvements in or relating to the purification of gases or gas mixtures. **Webster Thomas John**) [The British Oxygen Co. Ltd]. Англ. пат. 744373, 8.02.56

Процесс очистки инертных газов от примесей O_2 (или H_2) путем каталитич. связывания их с H_2 (или O_2), отличающийся способом дозирования реагирующих газов для получения стехиометрич. отношения в контактном аппарате *1*. Постоянный расход сырого газа поддерживается газодувкой *2*, расход H_2 — вентилем *3*. Постоянное содержание O_2 в инертном газе перед *2* достигается путем разбавления его чистым газом, отбираемым после *1* через вентиль *4*, управляемый регулятором *5*, в зависимости от содержания O_2 или H_2 в очищ. газе, которое регистрируется газоанализатором-индикатором *6*. Если в процессе работы установки содержание O_2 в исходном газе уменьшится, газоанализатор зарегистрирует избыток H_2 и *5* уменьшит расход чистого газа через *4* так, что содержание O_2 в газе, засасываемом *2*, примет установленное значение; при увеличении содержания O_2 в исходном газе регулятор *5* соответственно увеличит расход чистого газа через *4*. Для повышения чистоты получаемого газа необходимо уменьшить кол-во циркулирующего через *4* чистого газа, однако вместе с этим сужается диапазон допускаемых колебаний конц-ии O_2 в сыром газе, охватываемых системой регулирования. Напр., при содержании в исходном газе ~ 2% O_2, циркуляции чистого газа в кол-ве 2% от производительности установки и чувствительности регуляторов расхода порядка 1% от номинального расхода, содержание остаточного O_2 или избыточного H_2 на выходе из *1* при стехиометрич. соотношении поступающих туда потоков составляет, соответственно, 0,0004% и 0,0008%, но система регулирования работоспособна только при колебаниях конц-ии в исходном газе ⩽0,04%. Для расширения пределов регулирования устанавливается дополнительный регулятор *7*, воздействующий на *3* и изменяющий расход H_2 в зависимости от расхода чистого газа через *4*; датчиком регулятора является расходомер *8*. При значительном увеличении содержания O_2 в исходном газе и соответствующем резком увеличении расхода циркулирующего газа через *4* регулятор *7* увеличивает расход H_2 через *3*, что приводит к уменьшению расхода чистого газа, сохраняя его в заданных пределах; при резком уменьшении содержания O_2 в исходном газе регулятор *7* соответственно уменьшает расход H_2. Такая система, включающая грубое регулирование изменением расхода H_2 и тонкое регулирование разбавлением исходного газа, обеспечивает эффективную очистку сырых газов с широко меняющимся содержанием O_2 при незначительных остаточных содержаниях O_2 и H_2 в очищ. газе. А. Ровинский



58288 П. **Способ и аппаратура для сжижения газов.** **Спицер** (Method and apparatus for liquefying gases. **Spitzer Robert**) [M. H. Treadwell Co., Inc.]. Пат. США 2754666, 17.07.56

Предлагается метод сжижения химически активных газов (напр., Cl_2), отличающийся отсутствием компрессора, который в этих случаях ненадежен и быстро изнашивается. 100 *кг/час* газообразного Cl_2 в смеси с 2 *кг/час* неконденсирующихся примесей (воздуха, H_2



и CO_2) под давлением, близком к атмосферному, и т-ре 27° по линии *1*, поступают в инжектор *2*; сюда же по линии *3* поступает еще 49,5 *кг/час* газообразного Cl_2 при т-ре 21°. Оба потока смешиваются и сжимаются в *2* до давл. 10,5 *ати*, для чего в *2* по линии *4* из испарителя *5* поступают 895 *кг/час* насыщ. паров Cl_2 под давл. 70 *ати*. 1044,5 *кг/час* Cl_2 и 2 *кг/час* неконденсирующихся примесей направляются из *2* в конденсатор *6*, охлаждаемый водой, которая поступает при т-ре 21°: в *6* происходит конденсация 75% газообразного Cl_2, подведенного к *2*, а также всего Cl_2 (895 *кг/час*), поступившего в *2* из *5*. В сборнике *7* давление равно 10,5 *ати*; из *7* по линии *8* отбирается 895 *кг/час* жидкого Cl_2, которые подводятся к инжектору *9* и увлекаются потоком насыщ. паров Cl_2, движущимся по линии *10* под давл. 70 *ати*, в *5*: кол-во циркулирующего Cl_2 автоматически регулируется вентилем *11*. 49,5 *кг/час* жидкого Cl_2 из *7* по линии *12* поступают при т-ре 27° в теплообменник *13*, где охлаждаются до т-ры (—32°) обратным потоком газообразного Cl_2 (49,5 *кг/час*), поступающим в *13* при т-ре (—34,5°) и выходящем из него при т-ре 21°. Отсюда газообразный поток Cl_2 по линии *3* поступает в *2*. Холодный жидкий Cl_2 при т-ре (—32°) и под давл. 10,5 *ати* из *13* по линии *14* подводится к дроссельному вентилю *15*, где расширяется до атмосферного давления; холодная паро-жидкостная смесь по линии *16* поступает в межтрубное пространство конденсатора *17*, откуда выводится по линии *18* и используется для охлаждения *13*. В трубки конденсатора *17* по линии *19* из *7* поступает смесь жидкого и газообразного Cl_2, а также неконденсирующиеся примеси; в *17* эта смесь охлаждается под давл. 10,5 *ати* до т-ры (—32°), что сопровождается сжижением 99,2 *кг/час* Cl_2, который собирается в одном из двух резервуаров *20*. Неконденсирующиеся примеси выводятся из *20* через продувочные вентили по линии *21*, а жидкий Cl_2 — через вентили *22* по линии *23*. Метод применим для сжижения других агрессивных газов (NH_3, SbH_3, AsF_5, F_2 и т. п.). Ю. Петровский

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 58289—59784 № 17 10 сентября 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

58289. **Нефтехимия и производство ацетилена в Европе.** Ремон (La petrochimie et la fabrication de l'acétyène en Europe. Rémond J.), Rev. prod. chim., 1957, 60, № 1241, 375—379 (франц.)

В настоящее время для получения ацетилена применяются следующие заводские методы: процессы Фарбверке Хёхст, основанные на пиролизе нефти. 1. Термич. крекинг высококипящих фракций нефти. Полученные C_2H_4 и C_3H_6 распыляют при высокой т-ре на слой кокса (в пром-сти еще не применялся). 2. Пиролиз легких погонов нефти (получают C_2H_2, C_2H_4 и ароматич. соединения). 3. Процесс ведут при т-ре порядка 1000°, при этом используют C_2H_6 и C_3H_8, получаемые при крекинге и получают CH_4, H_2, C_2H_4 и C_6H_6. Наиболее экономичным является метод (2). На баденской анилиновой и содовой ф-ке исходят из природного газа, частично окисляя его. Бельгийская фирма несколько видоизменила этот процесс, применив для извлечения C_2H_2 жидкий безводн. NH_3. Сырьем служит CH_4, или высшие гомологи. В Италии применяют процесс Фаузера: р-рителем служит CH_3OH, сырьем — газ для синтеза. Во всех случаях выход C_2H_2 недостаточен (8—30%) и для конц-ии извлекают его из смеси, применяя различные селективные р-рители. Хим. з-ды Хюльз получают C_2H_2 с помощью электрич. дуги. В последнее время предложен новый метод получения CaC_2 в качестве побочного продукта при газификации угля. В Германии еще и в настоящее время 88% C_2H_2 получают на основе угля. М. Пасманик

58290. **Некоторые новые направления в нефтехимии.** Южель (Quelques tendances nouvelles dans la chimie du petrole. Hugel G.). Ind. petrole, 1956, 24, № 12, 46—47 (франц.)

Кратко освещаются вопросы химии органич. производных фосфорной к-ты и описываются свойства аналога C_6H_6 — боразола $B_3N_3H_6$, дающего органич. производные и представляющего собой хороший р-ритель для жиров, бесцветный, негорючий, застывающий при очень низкой т-ре (—58°) и стабильный до т-ры ≥300°. В. Щекин

58291. **Производственные возможности нефтехимической промышленности.** Кирш (Die Produktivität der industriellen Petrochemie. Kirsch Hans A.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 10, 216—218 (нем.)

Рассмотрено развитие нефтехим. пром-сти и обеспечение пром-сти основного органич. синтеза олефиновыми углеводородами (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8). Н. Щеголев

58292. **Бутадиен.** Шервуд (Le butadiène. Sherwood Peter W.), Chimie et industrie, 1955, 73, № 2, 290—295 (франц.)

Описаны методы получения бутадиена дегидрированием бутана, проводимого либо в 2 стадии (бутан — бутилены; бутилены — бутадиен), либо в 1 стадию по методу Гудри. В 1-м случае дегидрирование бутана проводится при 525—600°, под давл. 7—20 *кг/см²*, в присутствии катализатора хром — окись алюминия. Переработка 1 *кг* бутана дает 0,85 *кг* бутилена; 0,03 *кг* H_2; 0,01 *кг* углеводородов C_2 и C_3. Катализатор регенерируется при 700—750° газом, содержащим 2—3% O_2. Полученная смесь бутиленов после удаления из нее изобутилена избирательной абсорбцией H_2SO_4 разгоняется на 2 фракции: в 1-й изобутан и 1-бутилен, во 2-й *н*-бутан и два стереоизомерных 2-бутилена. Каждая из этих фракций в свою очередь перегоняется с фурфуролом для отделения предельных углеводородов от олефинов. Для превращения *н*-бутиленов в бутадиен применяют 2 катализатора: «1707», состоящий из 72,4% Mg; 18,4% Fe_2O_3; 4,6% CuO и 4,2% K_2O, и смесь фосфатов Ca и Ni. Дегидрирование с катализатором «1707» осуществляется при 620—680° с разбавлением водяным паром. Дегидрирование с катализатором, состоящим из фосфатов Ca и Ni, проводят по такой же схеме при 525—630°. Выходы бутадиена достигают 94%. Прямое превращение *н*-бутана в бутадиен по методу Гудри производится в присутствии катализатора — хром — окись алюминия, причем процесс основан на принципе регенерации тепла; эндотермич. р-ция дегидрирования чередуется с выжиганием кокса, отложившегося на катализаторе. Дегидрирование ведут при 610°, давл. 127 *мм* рт. ст.; выход бутадиена (по бутану) составляет 55%. Из реакционной смеси бутадиен выделяется перегонкой с фурфуролом, либо абсорбцией аммиачным р-ром ацетата Cu. Г. Марголина

58293. **О соотношении замещенных парафиновых углеводородов.** Азингер (Über die Substitutionsverhältnisse bei den Paraffinkohlenwasserstoffen. Asinger F.), Österr. Chem.-Ztg, 1956, 57, № 19-20, 272—282 (нем.)

Доклад Об-ву австрийских химиков в ноябре 1955 г. Разбираются вопросы хлорирования, нитрования, сульфохлорирования, сульфоокисления и другие р-ции парафиновых углеводородов. Указывается, что хотя при этих р-циях и образуется вся гамма теоретич. возможных изомеров, однако в некоторой степени удается направлять процесс в сторону образования целевого продукта правильным выбором режима и соотношения компонентов. Дан ряд практич. рекомендаций. Библ. 41 назв. Н. Щеголев

58294. Состояние и перспективы развития производства хлористого винила. Антонов В. Н., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 53—59

Описана технология произ-ва и даны технико-экономические показатели произ-ва $CH_2{=}CHCl$ методами дегидрохлорирования дихлорэтана (I) спирт. щелочью, гидрохлорирования ацетилена, пиролиза I, высокотемпературным хлорированием этилена. Библ. 18 назв.

Л. Песин

58295. Оксосинтез (гидроформилирование). Луетич (Okso sinteza (hidroformilacija). Luetić Pavica), Kemija u industriji, 1956, 5, № 7, 136—141 (сербохорв.)

Описание р-ции получения альдегидов из олефинов и CO и H_2 с порошкообразным Co, образующим с CO карбонилы и гидрокарбонил; последний действует как к-та и способствует образованию иона $CH_3CH_2^+$, к которому присоединяется CO, давая кетен, а затем альдегид или спирт. Скорость р-ции зависит главным образом от парц. давления CO и при 110—120° проходит через максимум при 8—12 *ат*; при 110—140° получаются альдегиды, при более высокой т-ре — спирты. Наиболее легко карбонилируются крайние атомы C-цепочки; четвертичные C = C-атомы не карбонилируются совсем, сопряженные связи более склонны к гидрированию. С замещенными этиленами CHO-группа в зависимости от радикала присоединяется либо к крайнему атому C, либо к тому, у которого стоит радикал.

З. Бобырь

58296. Производство синильной кислоты и акрилонитрила. Бобков С. С., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 34—45

Обзор. Библ. 129 назв. О. Чернцов

58297. Получение двуосновных кислот окислением нефтяных углеводородов. Зелнер, Листер (Difunctional acids by petroleum hydrocarbon oxidation. Zellner C. N., Lister Fred), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 10, 1938—1948 (англ.)

Описано получение двуосновных к-т окислением нефтяных углеводородов, а также возможности применения этих к-т для синтеза полиэфиров, пластификаторов и т. д. Библ. 16 назв. М. Руденко

58298. Непрерывное получение тетраэтоксисилана. Рашкаи, Надаши (Kontinuierliche Darstellung von Tetraäthoxysilan. Raskai Adalbert, Nadasy Nikolaus), Chem. Technik, 1957, 9, № 8, 463—466 (нем.)

Предложен непрерывный метод получения $Si(OC_2H_5)_4$ (I) из $SiCl_4$ (II) и спирта с выходом I до 82%. Спирт и II вводят в нагретую и заполненную кольцами Рашига трубку длиной 1000 *мм* и диам. 40 *мм*. I вытекает из нижней части трубки. Образующийся при р-ции HCl удаляется из верхней части. Изучено влияние на выход I следующих факторов: 1) место введения реагентов (Р), 2) соотношение кол-в Р, 3) т-ра вводимых Р и реакционных зон, 4) скорость введения Р и 5) агрегатное состояние вводимых Р. Найдены оптимальные условия р-ции. Приведена также схема аппаратуры.

М. Каплун

58299. Получение циклогексана из синтетического бензина и бензола. Выбигал, Шёнгут (Příprava cyklohexanu z hydrogenačních benzinů a z koksárenského benzolu. Vybíhal J., Schöngut S.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 9, 358—362 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучена возможность получения циклогексана (I) из синтетич. бензина, полученного при гидрировании полукоксовой буроугольной смолы, и бензола (II) из коксохим. производств. Показано, что после гидрирования прямой дистилляцией в колонне с 35 теоретич. тарелками можно получить достаточно чистый I с выходом 0,73 вес. % (на смолу); обесфеноливание исходного продукта снижает выход до 0,33 вес. %. Опыты гидрогенизации II (предварительно освобожденного от высококипящих ароматич. углеводородов) при давл. 30—300 *ат*, т-рах 300—370° на катализаторе WS_2 — NiS — Al_2O_3 показали возможность получения I с выходом до 90 вес. % от взятой фракции сырого II.

К. Зарембо

58300 П. Способ получения ненасыщенных органических соединений. Раст, Портер (Process for preparing unsaturated organic compounds. Rust Frederick F., Porter Lee M.) [Shell Development Co], Пат. США 2755322, 17.07.56

Моно- и диолефины получают пиролизом аллилгалоидидов в присутствии избытка насыщ. или ненасыщ. алифатич., ароматич. или гетероциклич. соединений, имеющих хотя бы один подвижный H-атом с энергией связи < 85 *ккал*, предпочтительно дающие радикалы, стабилизированные за счет сопряжения. Механизм р-ции выражается ур-ниями $CH_2 = CH - CH_2Cl$ (I) → $CH_2 = CH - CH_2\cdot + Cl\cdot$; $CH_2 = CH - CH_3$ (II) + $Cl\cdot \rightarrow CH_2 = CH - CH_2\cdot + HCl$; $CH_2 = CH - CH_2\cdot + CH_2 = CH - CH_2\cdot \rightarrow (CH_2 = CH - CH_2)_2$ (III). Галоидный аллил можно получать галоидированием части II или изобутилена (IV) непосредственно в реакционной зоне. В стеклянную трубку длиной 30 *см* и объемом 700 *мл*, снабженную электрообогревателем, вводят нагретую до т-ры 400° смесь I и II (1 : 6). Пиролиз продолжается 20 сек. при т-ре 540°. Выходящие из трубки пары охлаждают, промывают водой, собирают в охлаждаемом сухим льдом приемнике и перегоняют. Выход III 52,5%. Побочно образуются C_6H_6 и циклогексадиен (V). Описан опыт с применением вместо I аллилбромида. Из I и IV получают 2-метилгексадиен-1,5. Аналогично получают (в скобках указаны исходные в-ва, их соотношения, т-ры контакта, время контакта в сек, выход и побочные продукты): диметаллил (VI) (металлилхлорид, IV, 1 : 11,8, 540°, 15,6, 51,7%); 4-фенилбутен-1 (I, толуол, 1 : 4, 560°, 14,6, дибензил, стильбен, нафталин); V (1,3-дихлорпропен, II, 1 : 11, 540°, 26, 43%, промежуточно образуется 1-хлоргексадиен-1,5); гексен-1 (I, C_3H_3, 4 : 1, 560°, 23) (вместо C_3H_8 можно применять C_4H_{10}, C_6H_{14}, C_8H_{18} или циклогексан). Нагретую до т-ры 460° смесь II, N_2 и Cl_2 (9 : 3 : 1) пропускают через реакционную зону с т-рой 480° (в начале зоны) и 560° (в конце зоны). Время контакта 25 сек. Продукт р-ции охлаждают, промывают водой и перегоняют. Получают III. Аналогично из IV получают VI.

М. Каплун

58301 П. Селективное выделение ацетилена из ацетилено-этиленовых смесей. Фуско (Selective removal of acetylene from acetylene-ethylene mixtures. Fusco Victor C.) [Olin Mathieson Chemical Corp.], Пат. США 2742517, 17.04.56

Предложен способ разделения смесей ацетилена (I) и этилена (II) абсорбцией. В качестве абсорбента применяется суспензия тонкодисперсного KOH в инертной органич. жидкости с т-рой кипения > 120°. Обогащенный II газ после абсорбции поступает в реакционную зону, где II реагирует с селективным реагентом. Для извлечения I абсорбент нагревают до 110—150°. Пример: газ, содержащий 1,41 моля I и 1,59 моля II, пропускают через суспензию KOH в ксилоле, приготовленную энергичным размешиванием 350 *г* KOH в 1 *л* технич. ксилола при 80°, при добавке 10 *мл* анилина и 3,7 *г* Na. Условия абсорбции: т-ра 76—80°, объемная скорость в час 30. При этом поглощается ~ 44% I. Газ после абсорбции содержит 0,79 молей I и 1,54 молей II. Он пригоден для конверсии II в хлоргидрин. Достаточ-

но чистый I получают нагреванием насыщ. абсорбента. С. Розеноер

58302 П. **Процесс разделения смесей ацетиленовых углеводородов.** Тодос, Стацман (Process for separating acetylenic components from mixtures. Thodos George, Stutzman Leroy F.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2753012, 3.07.56

Патентуется 2-ступенчатый процесс выделения ацетиленовых углеводородов (I). 1. Выделение смеси ацетилена (II), гомологов II и диацетиленов (III) из газа. Исходный газ контактирует в адсорбере (А) с селективным р-рителем. Адсорбент, насыщ. I, выводится снизу А. Неабсорбированный газ уходит сверху А. 2. Получение индивидуальных I. Насыщ. адсорбент из 1-й ступени поступает в перегонный куб (ПК) периодич. действия. При нагреве глухим паром до 26° и давл. ~0,35 *ати* испаряется II с примесью высших гомологов и III. Пары поступают в А, в который подается р-ритель, охлажд. до —40°, извлекающий высшие гомологи II и III. Чистый II в газовой фазе выводится сверху А. Насыщ. адсорбент поступает в стриппинг-колонну, обогреваемую глухим паром. Пары I сверху колонны возвращаются в ПК, р-ритель снизу колонны после охлаждения возвращается в А. Затем т-ра в ПК поднимается до 43° для отгона аналогичным образом метилацетилена. При 46° отгоняется винилацетилен, при 49° — этилацетилен и диметилацетилен, при 52° — III. Т-ра верха А поддерживается соответственно: —29°, —18°, —1°, +15°. Указывается ряд применяемых р-рителей: ацетон, диметокситетраэтиленгликоль, диэтилкарбонат, диметилформамид, фурфурол, дихлорэтиловый эфир, триэтилфосфат и т. д. Р-рители 1-й и 2-й ступеней одинаковы. С. Розеноер

58303 П. **Полимеризация олефина на катализаторе — комплекс $AlCl_3$ с углеводородом.** Янке, Хили (Olefin polymerization with aluminum chloride-hydrocarbon complex catalyst. Yahnke Robert L., Healy Judd W.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2677002, 27.04.54.

Полимеризацию олефинов с 3—5 атомами С проводят при т-ре от —17,8 до 26,7° в присутствии катализатора — комплекс (I) $AlCl_3$ с углеводородом. В реактор с мешалкой и охлаждаемой поверхностью вводят олефин, разб. легким парафиновым углеводородом, и со скоростью в 1—10 раз большей — 5—50%-ную (объемн.) дисперсию I в углеводороде в виде мелких капель. Свежий $AlCl_3$ вводят в процесс в кол-ве 0,5—1,5% от веса олефина в сырье. Продукты р-ции освобождают от катализатора, который возвращают в процесс, и фракционируют на легкий углеводород, возвращаемый в реактор, и тяжелые полимеры. Дана технологич. схема процесса. Ю. Голынец

58304 П. **Циклический метод присоединения мочевины.** Горин, Розенштейн (Cyclic urea-adduct process. Gorin Manuel, Rosenstein Ludwig). Пат. США 2750361, 12.06.56

н-Парафины выделяют из керосиновой фракции при помощи мочевины (I). В циклич. процессе 4940 *л* керосина смешивали с 570 *л* гексана (II) и смесь обрабатывали 499 *кг* I в течение 25 мин. при ~20°. Р-р при помощи инертного газа (N_2 или CO_2) подавали в реактор. Мочевино-керосиновый комплекс промывали 570 *л* II в атмосфере N_2, и твердую фазу разлагали, нагревая с 1135 *л* II в течение 25 мин. при 70°. Р-р *н*-парафинов в II разгоняли. Оставшуюся в реакторе I промывали горячим II и вновь использовали. Производительность 159 *кг/час*. *н*-Парафины, полученные таким способом, пригодны в качестве р-рителей и для хим. синтеза. Приведена технологич. схема процесса. В. Курашев

58305 П. **Метод получения бромистых алкилов, в особенности CH_3Br.** Хютер (Verfahren zur Herstellung von Alkylbromiden, insbesondere Methylbromid. Hüter Ludwig) [Deutsche Gold- und Silber — Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 960455, 21.03.57

Бромистые алкилы получают действием Br_2 и H_2S или соединений, выделяющих H_2S, напр. многосернистый водород (в частности, «желтое масло» (I), которое получается при вливании конц. р-ра многосернистой щелочи в разб. HCl), сульфиды щел. и щел.-зем. металлов, тиосульфаты, ди- и политионаты на спирты по р-ции: $H_2S + 4Br_2 + 8CH_3OH \rightarrow 8CH_3Br + H_2SO_4 + 4H_2O$. Процесс в жидкой фазе особенно удобно проводить в две стадии, в 1-й стадии р-ция протекает на 70% без подвода тепла при т-ре кипения CH_3OH. Газообразные продукты р-ции непрерывно отгоняют, а жидкий остаток передают во 2-ю стадию, где процесс доводят до конца при т-ре > 65° с наружным подогревом. Дистиллят от 2-й стадии сушат и, соединив с дистиллятом от 1-й стадии, разгоняют. Приведена схема 2-ступенчатого процесса. 20 *г* I (главным образом H_2S_2) вносят в 160 *г* холодного абс. CH_3OH и по каплям добавляют 200 *г* Br_2. Через 5 мин. смесь закипает и начинает отгоняться CH_3Br, который освобождают в обратном холодильнике от увлекаемого им CH_3OH. Через 2 часа р-р полностью просветляется. Получают 237 *г* 98,6%-ного CH_3Br (H_2O и HBr отсутствуют). В течение 2 час. в 3,5 *кг* абс. CH_3OH вводят 320 *г* H_2S и 4,33 *кг* Br_2. Через час после окончания введения Br_2 р-р обесцвечивается. Получают 5,19 *кг* 98,6%-ного CH_3Br (выход по Br_2 100%). К 230 *г* C_2H_5OH добавляют 16 *г* I и в течение 30 мин. прибавляют к смеси 200 *г* Br_2. Кипятят еще 1 час и разгоняют. Получено 268 *г* 98%-ного C_2H_5Br (т. кип. 38—41°). Выход по Br_2 100%. Н. Дабагов

58306 П. **Способ получения органических хлоридов.** Ло-Чичеро, Джонсон (Verfahren zur Herstellung von organischen Chloriden. LoCicero Joseph Castelli, Johnson Robert Thomas) [Rohm & Haas Co.]. Пат. ФРГ 947549, 16.08.56

Хлорирование спиртов ведут с помощью $SOCl_2$ в отсутствие воды и присутствии 1—2%, от веса реагирующих в-в активного С. При обычном хлорировании 111,5 *г* очищ. $SOCl_2$ вводят в течение 1 часа при 20—30° в 264 *г* спирта *n*-$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_3OH$, поднимают т-ру до 100—105°, выдерживают смесь при этой т-ре 4 часа, охлаждают до 50°, отгоняют избыток $SOCl_2$ в небольшом вакууме, горячий продукт фильтруют и получают фильтрат с цветным индексом (ЦИ) 12 + по шкале Гарднера. Исходный спирт обладал ОН-числом (ГЧ) 165—167; продукт р-ции обладал ГЧ > 20, что указывало на присутствие значительного кол-ва непрореагировавшего спирта. Конверсия спирта 93%. После обработки продукта в течение 1 часа 7 *г* тонкоизмельченного угля, окраска продукта соответствовала ЦИ 8+. Если хлорирование проводить в течение 3 час. в присутствии 2—4% тонкоизмельченного угля, продукт р-ции после фильтрации обладает ЦИ 2—4, конверсия спирта 100%, ГЧ = 0. Аналогично получены из соответствующих спиртов хлориды: $C_8H_{17}Cl$, $C_8H_{17}(OC_2H_4)_3Cl$, $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3Cl$, $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_2Cl$, 1,3,4-$(C_5H_{11})(CH_3)$-$C_6H_3(OC_2H_4)_{18}Cl$ и 1,3,4-$(C_8H_{17})(C_7H_{15})C_6H_3(OC_2H_4)_2Cl$. Я. Кантор

58307 П. **Способ получения галоидированных углеводородов из низших алифатических спиртов.** Хенниг, Пессель (Verfahren zur Herstellung von Halogenkohlenwasserstoffen aus niederen aliphatischen Alkoholen. Hennig Bruno, Pessel Alexander). Пат. ГДР 12301, 30.10.56

Усовершенствование циклич. процесса получения полигалоидоалкилов (I) обработкой низших алифатич. спиртов галоидводородом (II) с дальнейшим галоидированием полученного моногалоидалкила (III) галоидом состоит в том, что обработку II проводят в отсут-

ствие I и инертных газов (IV), тормозящих р-цию этерификаций, для чего покидающую галогенизатор (Г) реакционную смесь, состоящую из I, непрореагировавшего II, III и IV (примеси электролитич. Cl_2), пропускают через абсорбер, в котором улавливается **II**, а **I**, **III** и **IV** отсасываются в конденсатор глубокого охлаждения (КГО), где **I** конденсируются, **III** и **IV** направляются в Г, где III подвергают полигалоидированию; абсорбированный II в виде разб. к-ты поступает в испаритель, из которого газообразный **II** поступает в гидрогалогенизатор (ГГ) одновременно с алифатич. спиртом. Приведена схема получения полихлорметанов (**V**), главным образом CH_2Cl_2 (**VI**), из CH_3OH (**VII**). Через наполненный катализатором ГГ полезной емк. 500 *л* пропускают 32 *кг/час* **VII** и 44 *кг/час* HCl при 180°, образуется 48 *кг/час* CH_3Cl (**VIII**), выход 95% (на **VII**); избыток HCl образует с реакционной водой 30%-ную к-ту. После отделения от разб. к-ты **VIII** смешивают с газами, покидающими КГО и электролитич. хлором (95% Cl_2) в объемном соотношении 1 : 3 : 1, и пропускают через Г при 380°, газообразные продукты р-ции тщательно очищают от HCl обработкой (в абсорбере) водой или разб. HCl (к-та) и направляют в КГО с т-рой от —10 до —20°, в результате получают 80 *кг* сырого конденсата, содержащего (в вес. %): **VIII** 11, **VI** 55, $CHCl_3$ 28 и CCl_4 6. В неусовершенствованном процессе выход **VI** составляет 26 *кг* вместо 44 *кг* по описанному методу. Я. Кантор

58308 П. Получение органических хлоридов реакцией хлористого аммония с органическими соединениями. Черчилл, Томас (Production of organic chlorides by reaction of organic compound with ammonium chloride. Churchill John W., Thomas Robert M.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2755310, 17.07.56

При получении органич. хлоридов действием NH_4Cl на C_2H_2 или на органич. соединения, содержащие O, S или N, протекающим в первом случае (получение хлорвинила из C_2H_2) в присутствии катализаторов гидрохлорирования (хлориды Hg, Pb, Bi, Ba, Mg, V, Al, Zn и Fe), а во втором случае (напр., получение C_2H_5Cl из C_2H_5OH) катализаторов дегидрохлорирования (Al_2O_3, различные активные земли, силикаты), перевод твердого NH_4Cl в пары путем контакта с нагретой поверхностью представляет значительные трудности и влечет за собой коррозию оборудования. Эти трудности устраняются, если в качестве среды для проведения р-ции и одновременно в качестве теплоносителя применять инертный высококипящий органич. р-ритель. В нагретую до нужной т-ры взвесь NH_4Cl и катализатора вводят в виде жидкости или паров органич. реагент (напр., спирт). Затем смесь передают в сепаратор, где летучие в-ва отделяются от взвеси, возвращаемой в процесс. Пары, состоящие из органич. хлорида, непрореагировавшего исходного в-ва, NH_3, увлекаемого NH_4Cl и побочных продуктов, поступают в водяной скруббер, где отмываются все водорастворимые в-ва. Непоглощенные пары охлаждают, органич. хлориды конденсируют и разгоняют. Можно также использовать высококипящую органич. жидкость лишь как среду для испарения NH_4Cl, который увлекается парами органич. реагента в реакционную зону, где на слое катализатора и происходит р-ция. Приведено описание и технологич. схема двух вариантов метода. В нагретую до 308—319° массу, состоящую (в вес. ч.) из 4347 хлорированного дифенила (54% Cl), 428 NH_4Cl и 280 Al_2O_3, пропускают пары C_2H_5OH со скоростью 0,188 вес. ч. в 1 мин. (всего 41,8). Превращение спирта в C_2H_5Cl составляет 76%. Приведены примеры получения C_2H_5Cl с применением в качестве среды тетра- и пентахлорбензолов, «Арохлор 1254», дитолилэтана и т. п. Н. Дабагов

58309 П. Получение органических хлоридов реакцией хлористого аммония с органическими соединениями. Спенсер (Production of organic chlorides by reaction of organic compound with ammonium chloride. Spencer Hugh) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2755311, 17.07.56

В процессе получения органич. хлоридов (см. пред. реф.) NH_4Cl можно вводить в псевдоожиженный слой (ПС) твердых частиц инертного в-ва, которое поддерживается во взвешенном состоянии потоком инертных паров (H_2O) или газов (N_2); лучше всего для этой цели применять перегретые пары самого органич. реагента. Приведено описание и технологич. схема. В вертикальный реактор в виде трубы (длина 610 *мм*, диам. 50,8 *мм*) помещают на распределительную плиту из нержавеющей стали с отверстиями (150 меш) 215 вес. ч. NH_4Cl и 320 вес. ч. Al_2O_3 (80—200 меш). Пространство ниже этой плиты засыпано стеклянными спиралями, находящимися на сетке 200 меш. В нижнюю часть реактора со скоростью, необходимой, чтобы создать ПС, вводят пары этанола, перегретые до 400°. Если необходимо, устраивают дополнительный наружный подогрев. Фильтр в верхней части реактора задерживает катализаторную мелочь и пыль. В реактор загружают 380 *г* смеси из 70% Al_2O_3 (80—200 меш) и 30% NH_4Cl (80 меш). Подают N_2 и нагревают ПС до 300°, после чего подачу N_2 прекращают и вводят пары CH_3OH, нагретые до 200°, со скоростью 237 *г/час*. Продукты р-ции проходят фильтр из стеклянной ваты, водяной холодильник и ловушку с твердым CO_2. 15% CH_3OH превращается в CH_3Cl. Н. Дабагов

58310 П. Получение органических хлоридов реакцией хлористого аммония с органическими соединениями. Томас (Production of organic chlorides by reaction of organic compound with ammonium chloride. Thomas Robert M.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2755312, 17.07.56

При получении хлоридов (см. пред. реф.) NH_4Cl вводят в движущийся слой твердых частиц катализатора до реакционной зоны и при т-ре ниже точки сублимации NH_4Cl, после чего в реакционную зону вводят пары органич. реагента. Испарение NH_4Cl до зоны р-ции можно облегчить введением инертных паров и газов. Процесс непрерывен. Приведено описание и технологич. схема процесса получения хлоридов из низших алифатич. спиртов. Описаны также методы принудительной циркуляции катализатора в системе. Н. Дабагов

58311 П. Способ получения чистого трифторхлорэтилена. Шерер, Кюн (Verfahren zur Herstellung von reinem Trifluorchloräthylen. Scherer Otto, Kuhn Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Пат. ФРГ 953972, 13.12.56

Сырой продукт, содержащий $\sim$80% трифторхлорэтилена, 15% 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана и 3—4% метанола, фракционируют при 5 *ат*, после чего азеотроп, содержащий еще 0,5% метанола, пропускают под давлением через фильтр с $CaCl_2$. Л. Макарова

58312 П. Получение фторуглеводородов взаимодействием ацетиленовых соединений с HF и BF_3. Линн (Production of fluorohydrocarbons by reacting an acetyllinic compound with hydrogen fluoride and boron trifluoride. Linn Carl B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2762849, 11.09.56

Фторуглеводороды, содержащие двойную связь, получают при р-ции в паровой фазе соединений ф-лы $RC{\equiv}CR'$, где R и R' — H или насыщ. и ненасыщ. углеводородные радикалы, содержащие $<$ 10 атомов C, с HF в присутствии BF_3. Можно применять и более высокомолекулярные ацетиленовые соединения, однако при этом имеется тенденция к образованию побочных продуктов. Получаемые фторуглеводороды применяют

для синтеза полимера. В 35-*л* реактор из нержавеющей стали, эвакуированный до 3 *мм* рт. ст., вводят 2,04 моля HF и 1,57 моля BF_3, затем медленно вводят 0,675 моля HC≡CH. Р-цию ведут при 25° в течение 264 час. и получают $CH_2 = CHF$ с примесью CH_3CHF_2 (I). Указанное время р-ции можно сильно сократить. Кол-во I в продукте р-ции можно уменьшить, взяв в аналогичную р-цию 0,53 моля HF, 1,87 моля BF_3 и 0,665 моля HC≡CH. Аналогично из 2 молей HF, 1 моля BF_3 и 2 молей винилацетилена (50°, 24 часа) получен 2-фторбутадиен-1,3. З. Нудельман

58313 П. Способ производства многоатомных спиртов каталитическим восстановлением углеводов. Кол, Мус (Process of manufacturing polyhydric alcohols by catalytic reduction of carbohydrates. Kool Cornelis Martinus Hendrik, Moes Geert) [Naamlooze Vennootschap W. A. Scholten's Chemische Fabrieken]. Пат. США 2759023, 14.08.56

Углеводы, напр. крахмал, гидролизованный крахмал, декстрин, сахароза, глюкоза и т. п., содержащие примеси, задерживающие восстановление и отравляющие катализатор (H_2SO_3 и ее соли), перед восстановлением подвергают окислительной обработке перекисями (H_2O_2, неорганич. или органич. перкислоты) для разрушения примесей. Р-ры углеводов, дающие отрицательную р-цию на SO_2, восстанавливают H_2 в присутствии Ni-катализатора в автоклаве из нержавеющей стали с высокоскоростной мешалкой (~500 об/мин) и электрич. обогревом. Для приготовления катализатора к р-ру 495 *г* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в 15 *л* воды добавляли 400 *г* очищ. диатомита, затем 6680 *г* 5%-ного р-ра NH_4HCO_3 (при 40° и перемешивании), перемешивали 1,5 часа при 40°, жидкость декантировали с осадка, последний кипятили в 15 *л* воды и отделяли центрифугированием. Промывку повторяли до отрицательной р-ции на SO_4^{2-}, осадок сушили при 110° и восстанавливали в токе H_2 при 525°. К р-ру 100 *г* кукурузного сахара (влажность 14,5%, декстрозный эквивалент 82% на сухое в-во) в 100 *мл* воды добавляли 0,3 *мл* 30%-ной H_2O_2, кипятили 15 мин. до окисления загрязнений и разложения избытка H_2O_2, охлаждали и добавляли воду до первоначального объема. Р-р смешивали в 10 *г* катализатора и с помощью H_3PO_4 доводили pH до 3,5. Восстановление вели при давлении H_2 100 *ат*, нагревая 1,5 часа при 140° (при этом восстанавливается глюкоза). Затем т-ру в течение 1 часа поднимали до 200° и выдерживали при этой т-ре 1,5 часа (при этом восстанавливались полисахариды). Фильтрат после отделения катализатора содержал (в %): глюкозы 0,1, декстрина 0,1 и сорбита 99 (на сухое в-во). Р-р после восстановления без предварительной обработки H_2O_2 содержал 12,7% глюкозы. Приведены еще 3 примера восстановления кукурузного сахара, гидролизованного H_2SO_4 крахмала и глюкозного сиропа, а также еще 1 пример приготовления катализатора. Л. Макарова

58314 П. Ненасыщенные дифункциональные соединения и способ их получения. Дженнер (Unsaturated difunctional compounds and process for their preparation. Jenner Edward L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2757192, 31.07.56

Предложен метод теломеризации этиленовых и сопряженных диеновых соединений с OH-радикалом (I) (молярное соотношение от 1 : 1,5 до 5 : 1) и в присутствии реакционноспособных монофункциональных соединений с карбонильной нитрильной, карбоксильной, карбамидной или аминогруппой. При этом получают ненасыщ. дифункциональные соединения (II). I генерируют из H_2O_2 в присутствии окислительно-восстановительной системы или при ядерном облучении H_2O_2 или воды. Р-ции протекают при pH 7 и при т-рах от —30° +60°. II применяют в произ-ве полимеров, пластификаторов и в качестве промежуточных продуктов для других синтезов. К р-ру 475 ч. ацетона в 150 ч. воды при перемешивании и т-ре —5° одновременно в течение часа прибавляют 130 ч. бутадиена-1,3 (III) и р-ры 41 ч. H_2O_2 в 96 ч. воды и 334 ч. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ с 118 ч. H_2SO_4 в 1000 ч. воды. Разделяют слои, водн. слой четырежды экстрагируют эфиром. Соединенные вытяжки нейтрализуют $NaHCO_3$, высушивают и фракционируют в вакууме. Получают 13 фракций, для которых приведены т-ры кипения и $n^{25}D$. Выделены 3-этилоктадиен-1,5, т. кип. 63—67°/26 *мм*, $n^{25}D$ 1,4321, декадиен-3,7, т. кип. 44—46°/4,5 *мм* $n^{25}D$ 1,4351, а также дважды ненасыщ. дикетоны и гликоли. Аналогично проведена теломеризация III с CH_3COOH, CH_3CN (получен димер III с CN- и OOH-концевыми группами, т. кип. 130—140°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4763), с C_2H_5COOH, *н*-C_3H_7COOH, с циклопентаноном (получен 1,8-(2,2-дикетоциклопентил)-октадиен-2,6), циклогексаном (получен 1,8-(2,2-дикетоциклопентил)-октадиен-2,6), C_2H_5CN, глутаровой к-той, метилацетатом, $C_6H_{11}NH_2$ и с CH_3CHO. М. Каплун

58315 П. Получение гликольальдегида при гидролизе 4-хлор-2-оксодиоксолана. Касл, Уиберс (Preparation of glycolaldehyde by hydrolysis of 4-chloro-2-oxodioxolane. Castle John E., Webers Vincent J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2768973, 30.10.56

$HOCH_2CHO$ (I), применяемый для синтеза серина, получают при гидролизе 4-хлор-2-оксодиоксолана (монохлорэтиленкарбоната) (II). 100 ч. II, 200 ч. PbO и 200 ч. воды перемешивают 72 часа. Первые часы смесь необходимо охлаждать льдом. Реакционную массу фильтруют, к фильтрату прибавляют еще 10 ч. PbO, перемешивают $^1/_2$ часа, вновь фильтруют и фильтрат с pH 5 перегоняют в вакууме. Получают 35 ч. I, т. кип. 40—80°/1 *мм*, выход 72%. При стоянии I медленно превращается в димер, т. пл. 95—97. Описаны способы гидролиза с применением NaOH, $KHCO_3$, $CaCO_3$ и CH_3COONa. Гидролиз II можно вести в присутствии гидроокисей тетраалкиламмония, а также в присутствии основных ионообменных смол. М. Каплун

58316 П. Частичное окисление углеводородов газообразным серным ангидридом. Ридер (Partial oxidation of hydrocarbons using gaseous sulfur trioxide. Reeder William H.) [Dresser Operations Inc.]. Канадск. пат. 511182, 22.03.55

Предлагаемый метод окисления насыщ. алифатич. газообразных углеводородов с образованием частично окисленных соединений, содержащих CO-группу, заключается в смешении упомянутых газов с парами SO_3 в отсутствие O_2 и в контактировании смеси газов при 175—450° с контактной массой, состоящей из угля, кремнезема или глинозема в качестве носителя и металла из переходных элементов и Iб группы периодической системы. При окислении CH_4 в HCOH SO_3 берут в кол-ве 0,2—15% от состава смеси; т-ра процесса 325—425°. Г. Марголина

58317 П. Способ получения замещенных кетонов с двойной связью. Конья (Procédé de préparation des cétones éthyléniques substituées. Conia J. M.) [Centre National de la recherche scientifique]. Франц. пат. 1113274, 26.03.56

α-Моно- или полизамещ. кетоны этиленового ряда получают обработкой соответствующих кетонов *трет*-бутилатом или амилатом Na (I) и алкилирующим агентом (AA). В случае моноалкилирования р-р 1 моля кетона и 1 моля AA в сухом эфире обрабатывают р-ром 1 моля *трет*-алкоголята в ароматич. углеводороде (C_6H_6, толуоле, ксилоле и т. п.), нагревают несколько часов, охлаждают и перегоняют; выход 30—75%. Для целей диалкилирования (в α-положении) применяют ⩾2 молей AA и ⩾2 молей алкоголята на 1 моль ке-

тона; для получения три- и тетразамещ. кетона (в α- и α'-положениях) операцию алкилирования повторяют. В случае ацилирования (галоидоангидридом), арилиденирования (ароматич. альдегидом) и т. п. смесь алкоголята и кетона быстро обрабатывают третьим компонентом (р-ция продолжается несколько минут), промывают подкисленной HCl-водой, декантируют и перегоняют. При дизамещении α-этиленовых кетонов в α-положении или при монозамещении α-монозамещ. кетонов происходит миграция двойной связи из α- в β-положение. Способ не применим к бензилиденовым кетонам $C_6H_5CH=CHCOOR$ и кетонам типа $C_6H_5COCH=\!=CHR$. Обработкой смеси 138 *г* изофорона и 120 *г* CH_3Br 600 *мл* 1,9 н. бензольного р-ра I получено 130 *г* метилированного кетона с т. кип. 95—130°/18 *мм* и 14 *г* остатка. Перегонкой выделено 40 *г* сырого монометилизофорона, т. кип. 105—106°/18 *мм*, который после очистки через его семикарбазон (т. пл. 195°) обладал т. кип. 90°/8 *мм*, $n^{21}D$ 1,4798, d^{21} 0,931. Получены также [приведены т. кип. в °С/*мм* рт. ст., $n^{20}D$ (или в скобках другая т-ра), d^{20} (или в скобках другая т-ра)]: моноаллилизофорон, 112—114/11, 1,4910, 0,930, оксим, т. пл. 84°; диаллилизофорон, 143—144/9, 1,5002, 0,929, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 82°; монобензилизофорон, 186—188/15, 1,5432, 1,014, оксим, т. пл. 145°; дибензилизофорон, т. пл. 88°; бензоилизофорон, 215/10, т. пл. 105° (из окиси изопропила); *l*-моноаллилизопулегон, 109—111/8, (18) 1,4860, (16) 0,941, $[\alpha]_{578}^{16}$ —71,41°, семикарбазон, т. пл. 195°; *l*-бензилизопулегон, 178—180/ /12, 1,5358, 1,017, $[\alpha]_{578}^{20}$ —59,42°, оксим, т. пл. 137—138° (начало плавления 127°); монометилизопулегон, 86—88/8, (19) 1,4711, (19) 0,926, $[\alpha]_{578}^{20}$ —118,88°, семикарбазон, т. пл. 203—205°; триметилизопулегон 103—104/ /12, 1,4760, 0,937, $[\alpha]_{578}^{18}$ —43,8°; бензилиденпулегон, 200—202/11, $[\alpha]_{578}^{20}$ —39,48°; моноаллилпиперитон (2-амил-3-метил-6-изопропилциклогексен-2-он-1) (рацемич.), 131—133/12, (18) 1,4947, (18) 0,940; моноэтилциклогексенилциклогексанон, 140—142/8, 1,5060, 0,993, оксим, т. пл. 106—112°; диэтилциклогексенилциклогексанон, 154—156/14, (24) 1,5017, (24) 0,980, оксим, т. пл. 111—112°; моноэтилциклопентилиденциклопентанон, 129—132/18, 1,4961, 0,985, семикарбазон, т. пл. 203°; диэтилциклопентилиденциклопентанон, 134—136/11, (22) 1,4873, (22) 0,955; монометил-α-мезитилоксид, 146—148/ /760, (16) 1,4474, (16) 0,868, семикарбазон, т. пл. 194—196°, с небольшой примесью трудно отделимого монометил-β-мезитилоксида; α,α,α-триаллилацетон, 100—102/13, (18) 1,4733, d^{18} (18) 0,894, семикарбазон, т. пл. 152°.

Я. Кантор

58318 П. α,β-Ненасыщенные кетоны и способ их получения. Бергман, Сарел (α,β-unsaturated ketones and their preparation. Bergmann Felix, Sarel Shalom). Пат. США 2750408, 12.06.56

Кетоны общей ф-лы $R^1R^2C=CHCOCHR^3R^4$ (R^1 и R^2 — одинаковые или различные алкилы, арилы, аралкилы или циклоалкилы, а R^3 и R^4 — одинаковые или различные арилы, причем один из радикалов R^1 и R^2 и один из радикалов R^3 и R^4 могут представлять атомы H) получают взаимодействием в мол. соотношении 1 : 1 соединения общей ф-лы $R^1R^2C=CH_2$ или $R^1C\equiv CH$ и галоидангидрида ф-лы R^3R^4CHCOX (X — Cl или Br). При взаимодействии компонентов в мол. соотношении 1 : 2 образуется эфир энола $R^1R^2C=CHC(=CR^3R^4)OCOCHR^3R^4$. В колбе, снабженной газовой вводной и выводной трубками, а также $CaCl_2$-трубкой, нагревают в течение 8 час. при 195—200° смесь 270 *г* 1,1-дифенилэтилена и 400 *г* фенацетилхлорида при непрерывном пропускании через смесь струи сухого N_2, после чего реакционную смесь немедленно фракционируют и собирают фракцию с т. кип. 250°/3 *мм*. Она затвердевает при затирании с C_2H_5OH и при перекристаллизации из последнего дает 200 *г* бесцветных призм с т. пл. 143°, представляющих по-видимому, эфир $(C_6H_5)_2=CHC(=CHC_6H_5)OCOCH_2C_6H_5$ (I), который можно омылить до β,β-дифенилвинилбензилкетона $(C_6H_5)_2C=CHCOCH_2C_6H_5$ (II) с KOH. II имеет т. кип. 183—185°/1 *мм* и т. пл. 44°. При вышеуказанном фракционировании можно выделить также 1,4-дифенилнафталин (III) с т. кип. 275°/ /3 *мм* в виде желтого сиропа, кристаллизующегося при затирании с CH_3OH в бесцветные кристаллы с т. пл. 135—136°. Выходы I и III можно регулировать в широких пределах, изменяя условия р-ции. При наивозможно низкой т-ре р-ции и сильной струе N_2 образуется главным образом I; при высоких т-рах и слабой струе N_2 или же в отсутствие N_2 (когда HCl накапливается в реакционной смеси) преимущественно образуется III. Описано также получение: бензилстирилкетона, т. кип. 110°/4 *мм*, т. пл. 70—71°, и фенацетилового эфира его енола, т. пл. 138°; β-фенил-β-метилвинилбензилкетона, т. кип. 145°/4 *мм* (динитрофенилгидразон, т. пл. 123°), и фенацетилового эфира его енола, т. пл. 104°; фенацетилового эфира енола фенилацетиленилбензилкетона, вероятной ф-лы $C_6H_5C\equiv C-C(=CHC_6H_5)\cdot OCOCH_2C_6H_5$, т. пл. 64—65°; β-бензилвинилбензилкетона (масло, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 78°) и фенацетилового эфира его енола, т. кип. 155—165°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5617; кетона ф-лы $C_2H_5OCO(CH_2)_8\cdot CH=CHCOCH_2C_6H_5$ (из этил-ω-ундецилената и фенацетилхлорида), т. кип. 160—180°/3 *мм*.

Я. Кантор

58319 П. Метод получения акриловой кислоты или ее производных. Реппе, Фридерих, Хенкель, Лаутеншлагер (Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder deren Derivaten. Reppe Walter, Friedrich Herbert, Henkel Erich, Lautenschlager Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1000806, 19.06.57

Указанные в-ва получают при повышенных т-рах и давлении из C_2H_2, CO и воды (или соединений с подвижным атомом H) с катализаторами типа NiX_2 (X — галоид), в присутствии ускорителей — органич. в-в с группами —N—C—S—, —N—C—Se— или —N—C—Te—, содержащими, по крайней мере одну двойную связь, а также смесь в-в, образующих в условиях процесса соединения этого типа, напр., смесь вторичного амина и CS_2. В качающийся автоклав помещают смесь 80 вес. ч. тетрагидрофурана, 10 вес. ч. воды, 0,3 вес. ч. $NiBr_2$ и 1 вес. ч. тиоацетамида. После продувки N_2 в автоклав нагнетают до давл. 15 *ат* смесь C_2H_2 и CO (1 : 1). Автоклав нагревают до 180°, подают дополнительно смесь до 45 *ат* и повторяют эту операцию каждые 0,5 часа в течение 12 час. Сумма падений давления за это время 168 *ат*. Из 115 вес. ч. продуктов р-ции перегонкой выделяют 26,4 вес. ч. акриловой к-ты (I). В отсутствие ускорителя, в тех же условиях, получают 12—14 вес. ч. I. Аналогично действуют следующие ускорители: N,N-диметилтиоацетамид, диметилтиоформамид, бромгидрат 2-аминотетрагидробензтиазола, 2-амино-4-метилтиазол, дифенилтиомочевина, дипирролидилтиурамдисульфид, смесь бромгидрата диэтиламина и CS_2, фенилгорчичное масло, 2-меркаптотиазолин, роданиновая к-та, 2-меркаптобензотиазол, фенилселенацетамид. Описано также получение бутил- и этилакрилатов.

Н. Дабагов

58320 П. Метод получения эфиров акриловой кислоты. Мецгер, Хелд (Method for preparing alkyl esters of acrylic acid. Metzger Herbert G., Held Frederick J.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2759016, 14.08.56

Низшие алифатич. эфиры акриловой к-ты получают непрерывным методом с миним. потерями на полимеризацию и разложение р-цией соответствующего спирта или 75—85%-ного водн. спирта со смесью акрилонитрила (I) с минер. кислородсодержащей к-той и обычным ингибитором полимеризации. Р-цию прово-

дят в установке с двумя реакторами из стекла, керамики, политетрафторэтилена или др. в противотоке паров спирта, вводимых через пористое стекло, и смеси I с H_2SO_4 или H_3PO_4. К смеси 36 ч. воды с 200 ч. 95%-ной H_2SO_4 и 3 ч. гидрохинона прибавляют медленно при перемешивании 53 ч. I. Р-цией полученной смеси с 80%-ным C_2H_5OH при т-ре обоих реакторов 150—155° и при мол. отношении спирт : I = 2,27 : 1 или 2,08 : 1 получают этилакрилат с выходом 94,5 или 95% соответственно. Аналогично с CH_3OH (отношение 2,27 : 1) получают метилакрилат, выход 96%. Приведена технологич. схема. А. Дулов

58321 П. **Фторбутадиенкарбоновые кислоты и их гидролизующиеся производные. Андерсон** (Fluorobutadienecarboxylic acids and derivatives hydrolyzable thereto. Anderson John L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2754323, 10.07.56

При пиролизе соединений ф-лы $YC{=}CHCX_2CX_2$, где (Y-C и последний CX_2 связаны в цикл) $\geqslant 1$ X — F и остальные Cl и Y — COOH, COOR, CONR, COX или CN-группы, получают соответственно фторбутадиены-1,3 общей ф-лы $CX_2{=}CH{-}CY{=}CX_2$. Пиролиз при т-рах > 725° приводит к нежелательным побочным р-циям. Пары 10 ч. 1-карбометокси-3,3,4,4-тетрафторциклобутена перегоняют через кварцевую трубку диам. 25,4 *мм* и длиной 303 *мм*, заполненную кусочками кварца и обогреваемую электропечью. Пиролиз проводят при 500° и давл. 0,001 *мм*, выходящие продукты конденсируют в ловушке, охлаждаемой жидким N_2. Конденсат содержит 7,4 ч. исходного циклобутена и ~ 2,5 ч. 2-карбометокси-1,1,4,4-тетрафторбутадиена-1,3, т. кип. 40—42°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,3795. Пиролиз при 550 и 600° дает тот же результат. Аналогично получены (даны т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$) 2-карбометокси-1-хлор-1,4,4-трифторбутадиен-1,3, 62—64/21, 1,4224 и 2-карбометокси-1,1-дихлор-4,4-дифторбутадиен-1,3, 73/19, 1,4267. В. Сергеев

58322 П. **Очистка хлорангидридов кислот. Хикман, Гаррис** (Purification of acid chlorides. Hickman Kenneth C. D., Harris Edward E.). Пат. США 2748151, 29.05.56

Предварительная обработка неочищ. хлорангидридов высших жирных к-т галоидирующими агентами (Cl_2, Br_2, ClJ) существенно улучшает выход и чистоту хлорангидридов при их перегонке. В ~ 39,4 моля неочищ. $C_{18}H_{31}COCl$ (I) с йодным числом ~0,7 пропускают за 5 час. 7,2 моля сухого Cl_2, освобождают реакционную смесь от избытка Cl_2 в вакууме или пропусканием N_2 и перегоняют, отбирая фракцию с т. кип. 91—92°/0,05 *мм*; получают I с йодным числом 0,08; выход 93,7%. При перегонке неочищ. I, без предварительной обработки Cl_2, получают 80,9% дистиллята с йодным числом 0,6. После обработки 1,81 моля неочищ. I 0,25 молями Br_2 или 0,278 молями JCl получают 90% очищ. I с йодным числом 0,05. А. Травин

58323 П. ***Бис-(трет*-аминоалкокси)-алканы. Эриксон** (Bis-tertiary aminoalkoxy alkanes. Erickson John C.) [General Mills Inc.]. Пат. США 2766288, 9.10.56

Полиамины (I) общей ф-лы $RR'N(R''O)_nR''NR'R$ (1), где R — алкил, содержащий 1—22 атома C, R' — H или R, R'' — этиленовый или пропиленовый остаток и $n = 2$—5, получают нагреванием 2,5—3 молей первичных или вторичных алифатич. аминов (II) с 1 молем дихлорзамещ., полученного из моно- или полиэтилен (пропилен) гликоля. С низшими II р-ция проходит легко при 60—70°, тогда как с высшими II требуется нагревание при 100—200°. I, производные низших II, растворимы в воде; тетрабутилзамещ. I и производные, содержащие высшие алкилы, в воде нерастворимы. I могут применяться в агротехнике (структурирование почвы), при строительстве дорог (сообщение грунту водоотталкивающих свойств) и в произ-ве высококачественных смазочных материалов. Нагревают 22 часа при 180° 37 ч. $C_{12}H_{25}NH_2$ и 9,4 ч. $(ClCH_2CH_2OCH_2{-})_2$ (III), выливают в C_4H_9OH, промывают р-ром NaOH и водой и перегонкой выделяют 1,2-*бис*-(2-додециламиноэтокси)-этан, т. кип. 170—200°/0,03—0,05 *мм*, т. пл. 39—40°. Аналогично получают 1,2-*бис*-(2-диоктадециламиноэтокси)-этан (IV), т. пл. 44—45°. Смесь 28,2 ч. $(C_{12}H_{25})_2NH$ и 3,7 ч. III нагревают 26 час. при 175—180°, затем растворяют в C_6H_6, промывают разб. NaOH, отгоняют C_6H_6 и избыток $(C_{12}H_{25})_2NH$ и выделяют жидкий 1,2-*бис*-(2-дидодециламиноэтокси)-этан. Описано также получение 1,2-*бис*-(2-диэтиламиноэтокси)-этана, т. кип. 85—100°/0,05—0,10 *мм*, и 1,2-*бис*-(2-дибутиламиноэтокси)-этана, т. кип. 122—139°/0,02 *мм*. Р-р 0,23 ч. IV в *изо*-C_3H_7OH смешивают с 1000 ч. 1%-ной взвеси бентонита в воде, прибавляют р-р 5,5 ч. $(C_{18}H_{37})_2NH \cdot HCl$ в *изо*-C_3H_7OH, осадок отфильтровывают, сушат и размалывают; при смешении его в кол-ве 10%, с минер. маслом получают смазку с показателем густоты 1650, при разбавлении которой маслом до конц-ии 5% твердого в-ва образуется продукт, характеризующийся показателем густоты 350 и не выделяющий масло при стоянии. О. Черницов

58324 П. **Способ получения фторсиликатов аминов. Фитч** (Primary amine fluosilicate process. Fitch Frederick Troop) [W. R. Grace & Co.]. Пат. США 2759958, 21.08.56

В-ва ф-лы $(RNH_2)_2 \cdot H_2SiF_6$ (I), где R — алкил, арил, аралкил, циклоалкил, арил- или алкилциклоалкил или гетероциклич. радикал, получают в газовой фазе при р-циях соответствующих аминов с SiF_4 или с SiF_4-содержащими газами в присутствии паров воды и при нагревании. Аналогично реагируют диамины и триамины. В три зоны трубки длиной 50 *см* и диам. 5 *см* вводят насыщ. водой при 70° воздух (600 *мл/мин*), SiF_4 (49 *мл/мин*) и смесь воздуха (300 *мл/мин*) с изопропиламином (0,5 *мл/мин.*). Т-ру реакционной зоны поддерживают в пределах 100—140°. Получают I, R — *изо*-C_3H_7, в смеси с SiO_2. Аналогично получают I, R — *н*-C_4H_9. Приведено подробное описание реактора. М. К.

58325 П. **Производство гидразина (из гексаметилентетрамина). Пассино** (Manufacture of hydrazine. Passino Herbert J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2768878, 30.10.56

Нитрозированием гексаметилентетрамина с последующим гидрированием образующегося динитрозопентаметилентетрамина (I) получают N_2H_4 (а также $N_2H_4 \cdot H_2O$). I обрабатывают водородом при 10—200° и 0,6—40 *атм* в присутствии (или в отсутствие) обычных катализаторов гидрирования. Смесь I и Zn-пыли (1 : 1) обрабатывают водой, полученную пасту вносят в 50% водн. CH_3COOH. Через ½ часа смесь обрабатывают HCl (к-той) и фильтруют. Спектрофотометрически и р-цией с C_6H_5CHO обнаруживают в фильтрате N_2H_4. Описано гидрирование I с Al, Al/Hg, а также в присутствии скелетного Ni и под давлением без катализатора. В. Каплун

58326 П. **Способ получения алифатических и циклоалифатических кетоксимов и их хлоргидратов. Мюллер, Мецгер, Фрисо** (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und cycloalipatischen Ketoximen bzw. deren Hydrochloriden. Müller Eugen, Metzger Horst, Fries Dorla). Пат. ФРГ 1001983, 11.07.57

Алифатич. и циклоалифатич. кетоксимы и их хлоргидраты получают при р-циях насыщ. углеводородов с HCl-газом, NO и Cl_2 при освещении. 240 *г* циклогексана насыщают сухим HCl-газом и барботируют в р-р при т-ре 15° и УФ-освещении ежечасно смесь 750 *мл* Cl_2, 2250 *мл* NO и 200 *мл* HCl-газа. Р-ция продолжается 2,5 часа. Масло отделяют, углеводородный слой

экстрагируют водой, масло и водн. вытяжку обрабатывают водн. р-ром NaOH и получают 6,2—6,5 *г* циклогексаноноксима, т. пл. 88—89°. Аналогично получают циклооктаноноксим, т. пл. 41—42°, смесь гептаноноксимов, т. кип. 104—107°/19 *мм* и смесь гексаноноксимов, т. кип. 80—82°/10 *мм*. М. Каплун

58327 П. Реакции простых виниловых эфиров с донорами водорода. Шмидл, Мансфилд (Reaction of vinyl ethers and hydrogen donors. Schmidle Claude J., Mansfield Richard C.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2736743, 28.02.56

Простые виниловые эфиры в присутствии воды и смеси основных анионо-(АО) и кислых катионообменников (КО) способны присоединять в-ва, содержащие активный атом Н, связанный с атомом С. Особенно активно вступают в р-цию винилалкильные эфиры, содержащие в алкильной группе < 7 атомов С. 48 ч. винилэтилового эфира (I), 61 ч. CH_3NO_2, 45 ч. воды, 15 ч. АО (содержащего триметиламмонийметильные группы, в виде гидроокиси, присоединенные к ароматич. кольцам сополимера стирола и дивинилбензола) (II) и 15 ч. КО (сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола) (III) перемешивают 4 часа при 30—35° (охлаждение), фильтруют, фильтрат перегоняют и перегонкой выделяют 41 ч. нитропропанола, т. кип. 105—110°/25 *мм*. В остатке содержится 16 ч. высококипящего продукта. Вместо нитрометана могут быть применены другие нитроалканы, в которых с α-С-атомом связан ⩾ 1 атом Н. Аналогично 2-окси-1-нитропропан (т. кип. 105—110°/25 *мм*) получен из винилбутилового эфира. Смесь 36 ч. I, 135 ч. этилового эфира ацетоуксусной к-ты, 20 ч. воды, 15 ч. II и 15 ч. III перемешивают 4 часа при 30—35° и еще 16 час. при ~20°. Смесь фильтруют для отделения от смол, фильтрат перегоняют, собирают фракцию 130°/1 *мм* (82 ч.), которая представляет собой этилиден-*бис*-этилацетоацетат. Приведено еще несколько аналогичных примеров. С. Сосин

58328 П. Получение аминонитрилов. Свердлов (Preparation of amino nitriles. Swerdloff Jack) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2762835, 11.09.56

Аминонитрилы получают частичным каталитич. гидрированием динитрилов в присутствии безводного NH_3. В автоклаве из нержавеющей стали на 55% его объема загружали 108 вес. ч. адипонитрила, 31 ч. Ni-Ренея, смоченного метилалем, 178 вес. ч. метилаля и 158 вес. ч. безводного жидкого NH_3 и оставшийся объем заполняли H_2 до давл. 70 *ат*. Автоклав нагревали 4 мин. при 101°, причем давление падало до 49 *ат*. Жидкий продукт р-ции фракционировали в вакууме и выделяли 5,3 ч. гексаметилендиамина, 48,4 ч. непрореагировавшего адипонитрила и 51,5 ч. 6-аминокапронитрила, выход 84%. Аналогично из нитрила пимелиновой к-ты (99°,30 мин.) получали 7-аминогептанонитрил, выход 66%. Л. Макарова

58329 П. Способ получения N,N′-дихлоразодикарбонамидина. Хаберниккель (Verfahren zur Herstellung von N,N′-Dichlorazodicarbonamidin. Habernickel Valentin) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952087, 8.11.56

Для получения $H_2NC(NCl)N{=}NC(NCl)NH_2$ (I) смесь дициандиамида (II) или цианамида Ca с неорганич. солями аммония (особенно NH_4Cl и NH_4NO_3) нагревают до 110—170° и после охлаждения и разбавления водой обрабатывают гипохлоритом при pH 5—6,5 (лучше 5,5—6). При 0° выкристаллизовывается I с выходом 80—90%. Смесь 1100 *г* II и 1337 *г* NH_4Cl быстро нагревают до 150—160°, через 0,5 часа охлаждают до 80°, разбавляют 9 *л* воды, при 5° прибавляют H_2SO_4 (*d* 1,175) до pH 5,5. При охлаждении и перемешивании смесь медленно обрабатывают 13 *л* гипохлорита (содержание Cl 160 *г/л*), сохраняя pH постоянным с помощью H_2SO_4. Выделившийся при 0° I сушат при 50—60°. Выход 88%. Аналогично из $CaCN_2$ и NH_4NO_3 при 130° получают I с выходом 81%. А. Дулов

58330 П. N-трициановиниламины и способы их получения. Хеккерт (N-tricyanovinylamines and a process for preparing them. Heckert Richard Edwin) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2762832, 11.09.56

N-трициановиниламины общей ф-лы $(CN)_2C{=}C(CN)$-NRR′ (I), где R и R′ — H, алкил, циклоалкил, аралкил или арил, или NRR′ — остаток пиперидина, получают взаимодействием тетрацианэтилена (II) с соответствующим амином. I, вследствие их способности при действии влажной щелочи медленно выделять HCN, являются хорошими инсектицидами-фумигантами; ароматич. I обладают характерным цветом и могут применяться в качестве красителей для акрилатных волокон типа «орлон» и полиэфирных типа «дакрон». II получают действием S_2Cl_2 на нитрил малоновой к-ты. К р-ру 50 ч. II в 666 ч. тетрагидрофурана (III) при перемешивании прибавляют по каплям 28,5 ч. *н*-$C_4H_9NH_2$, перемешивают при ~ 20° в течение 3 час. и затем кипятят 15 мин. III удаляют в вакууме при 40°, а остаток оставляют на ночь при 6°, причем выкристаллизовывается сырой I (R — H, а R′ — *н*-C_4H_9), который промывают петр. эфиром и сушат на воздухе, выход 88%; после перекристаллизации из петр. эфира т. пл. 35—60°, а из эфира 58°, $\lambda_{(\text{макс.})}$ 325 *мμ*, ε 12 700. Аналогично (кипячение 3 часа) получали следующие I (приведены условия р-ции, R и R′, выход в % и т. пл. в °C): кипячение 3 часа, H, $C_{18}H_{37}$, 130 ч. из 50 ч. II, 83 (из водн. CH_3COOH); 2 часа при 20°, H, $C_6H_5CH_2$, 96, 121—122 (разл., из $CHCl_3 + CCl_4$); кипячение 15 мин., H, *цикло*-C_6H_{11}, 51, 147—147,5 (из $CHCl_3 + CCl_4$); выдерживали в течение ночи, H, C_6H_5, 59, — ($\lambda_{(\text{макс.})}$ 345 *мμ*, ε 14 700); кипячение 2 часа, H, *n*-$CH_3C_6H_4$, 49, 174 (разл., из водн. CH_3COOH); кипячение 3 часа, H, *n*-ClC_6H_4, 83, 160 (разл., из 80%-ного сп.); кипячение 4 часа, H, *n*-$CH_3OCOC_6H_4$, 100, 180 (разл., из сп.) ($\lambda_{(\text{макс.})}$ 360 *мμ*, ε 17 200); кипячение 30 мин., H, $HOOCC_6H_4$, 43, 249—250 (разл., из водн. CH_3COOH) ($\lambda_{(\text{макс.})}$ 356 *мμ*, ε 15 800); кипячение 6 час., H, *м*-$NO_2C_6H_4$, 55, 170 (разл., из 50%-ного метанола) ($\lambda_{(\text{макс.})}$ 345 *мμ*, ε 15 900); кипячение 6 час., H, *n*-$NO_2C_6H_4$, 105 ч. из 50 ч. II, 170 (разл., из 50%-ного сп.) ($\lambda_{(\text{макс.})}$ 332 *мμ*, ε 15 500); 24 часа при 20°, H, α-нафтил, 65 ч. из 50 ч. II, 179 (разл. из водн. CH_3COOH) ($\lambda_{(\text{макс.})}$ 330 *мμ*, ε 10 600); экзотермич. р-ция, затем стояние 2 дня для кристаллизации, NRR — остаток пиперидина, 10,9 ч. из 20 ч. II, 86—87 (из бзл. + петр. эф.) ($\lambda_{(\text{макс.})}$ 335 *мμ*, ε 15 400); кипячение 1 час, CH_3, *n*-$CH_3C_6H_4$, 94, 174—176 (из абс. сп.) ($\lambda_{(\text{макс.})}$ 335 *мμ*, ε 11 900); кипячение 3 часа, H, *o*-$CH_3C_6H_4$, 93, 129—130 (из водн. CH_3COOH); получено также соединение ф-лы *n*-$C_6H_4[NHC(CN){=}C(CN)_2]_2$, выход 78%, т. пл. > 300° (разл., из ацетона), и с ацетатом аммония — I, где R = R′ — H. Приведены примеры крашения. Л. Макарова

58331 П. 1,4-дизамещенные 2-цианобутадиены-1,3. Пратт (1,4-disubstituted-2-cyano-1,3-butadienes. Pratt Burt Carlton) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2773857, 11.12.56

Соединения общей ф-лы $RCH{=}C(CN)CH{=}CHR'$, где R — алкил с ⩽ 7 атомами C, а R′ — алкил с ⩽ 4 атомами C, получают конденсацией 3-алкенонитрилов (I) с ⩾ 5 атомами C с альдегидами, содержащими ⩾ 2 атомов C в присутствии 10—40 мол.% (от I) щел. конденсирующего агента (K, Na, NaH, $NaNH_2$, C_2H_5ONa, C_2H_5OK, *трет*-C_4H_9ONa, C_6H_5Na, C_6H_5CHNa, $C_5H_{11}Na$, $(C_6H_5)_3CNa$, $(C_2H_5)_4NOH$, $(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)NOH$; хуже

$NaOH$ и CH_3COONa). Исходные **I** могут быть получены действием HCN на сопряженные диены с конечной метиленовой группой. Полученные мономеры полимеризуются или сополимеризуются при 140—250°. Присутствие катализатора полимеризации не обязательно; при более высоких т-рах предпочтительно присутствие ингибиторов полимеризации для предотвращения побочных р-ций. Р-р 3 ч. Na в 47 ч. абс. C_2H_5OH добавляют по каплям в течение 45 мин. в атмосфере N_2 к р-ру 53 ч. свежеперегнанного C_6H_5CHO и 32,4 ч. пентен-3-нитрила в 316 ч. абс. C_2H_5OH, т-ра смеси повышается с 21 до 36°. Затем смесь кипятят 3 часа на паровой бане, после чего выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, экстракт высушивают над Na_2SO_4, фильтруют и перегонкой выделяют 47 ч. 1-фенил-4-метил-2-цианобутадиена-1,3 в виде легкого желтого масла с т. кип. 160°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,6112; после повторной перегонки в колонке при флегмовом числе 1:10 продукт обладал т. кип. 135—137°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,6110, d_{25}^{25} 1,1040. Аналогично из октен-3-нитрила получают 1-фенил-4-*н*-бутил-2-цианобутадиен-1,3. Описано также получение (даны т. кип. в °С/*мм* рт. ст. и $n^{25}D$) 1-(2-фурил)-метил-2-цианобутадиена-1,3, 117—118/6, 1,627; 1-изопропил-4-метил-2-цианобутадиена-1,3, 97—102/32, 1,4647, d_{25}^{25} 0,8490; 1,4-диметил-2-цианобутадиена-1,3, 68—72/37, 1,4360; 1-(1-пропенил)-4-метил-2-цианобутадиена-1,3, 96—98/29, 1,4309 и (1-метоксифенил)-4-метил-2-цианобутадиена-1,3, 153—155/2. Приведены примеры полимеризации полученных в-в с образованием маслообразных, мягких и хрупких полимеров.

Я. Кантор

58332 П. **Динитрилы и способ их получения. Стансбери, Гест** (Dinitriles and process for their preparation. Stansbury Harry A., Jr, Guest Howard R.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2731489, 17.01.56

Вещества ф-лы NC—CH(OR′)CH(R)—CH_2—CH_2—C(OR′)(R)—CH(OR′)CN (**I**), где R — H или CH_3, R′ — H или ацил с 2—10 атомами С, получают при р-циях 2-оксиадипальдегида (**II**) или 2,5-диметил-2-оксиадипальдегида с HCN в присутствии 0,01—2% катализатора основного характера (амины или цианиды щел. металлов). Образовавшиеся циангидрины можно ацилировать ангидридами к-т. (**I**) применяют как промежуточные продукты. При гидролизе и алкоголизе CN-групп I получают к-ты и их эфиры, применяемые для пластификации синтетич. смол (в частности сополимеров винилхлорида с винилацетатом или с акрилонитрилом). 130 *г* диоксана, 18 *мл* воды и 0,5 *мл* конц. HCl перемешивают при 24—32° и к смеси прибавляют в течение 30 мин. 112 *г* димера акролеина. Перемешивают еще 30 мин. при 26—30° и получают **II**. 1,0 *г* KCN и 59 *г* HCN перемешивают при 20—25° и к смеси в течение 25 мин. прибавляют полученный р-р **II**. Перемешивают еще 25 мин. при 25°, подкисляют 2 *мл* конц. HCl (к-та) и получают **I**, R — R — H (**III**). Р-р сырого III прибавляют при перемешивании в течение 15 мин. к смеси 1 *мл* конц. HCl (к-та) и 612 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 101—110°. Из реакционной массы быстро отгоняют легкие фракции (180°/9 *мм*) и в остатке получают 193 *г* I, R — H, R′ — CH_3CO. Продукт очищают мол. перегонкой при 100°/400 μ, $n^{30}D$ 1,4500, d_{30}^{30} 1,162. Аналогично получают другие I (указаны R, R′, т-ра в °C и давл. при молекулярной перегонке, d_{30}^{30} и $n^{30}D$). H, $CH_3CH(C_2H_5)(CH_2)_3CO$, 103/4 μ, 1,006, 1,4559; CH_3, CH_3CO, т. кип. 180—188°/2 *мм*, 1,090, 1,4508; CH_3, $CH_3CH(C_2H_5)(CH_2)_3CO$, 99/5 μ, 0,948, 1,4531.

М. Каплун

58333 П. **Способ выделения соли (при производстве адипонитрила). Мендолиа** (Salt recovery process. Mendolia Arthur I.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733981, 7.02.56

Для уменьшения потерь реагентов и утилизации NaCl, получающегося при произ-ве адипонитрила по р-ции: $ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl + 2NaCN \rightarrow CNCH_2CH_2CH_2CH_2CN + 2NaCl$, полученную сырую соль растворяют в воде с образованием устойчивой эмульсии уд. в. 1,16—1,19 (при 25°), которую фильтруют при 40—60° (с отстаиванием и декантацией). Верхний слой содержит (в %): дихлорбутан 83—90, адипонитрил 0,6—0,9, целлозольв 0,5—1,12, вода 0,1—0,3, NaCl 0,02—0,09; нижний слой содержит: дихлорбутан 0,007—0,14, адипонитрил 0,02—0,08, целлозольв 2,4—3,5, NaCl 20—23. Верхний слой после декантации частично рециркулируют на промывку следующей порции соли. Нижний слой (рассол) подкисляют HCl (к-та) для удаления HCN и выпаривают для получения очищ. соли.

Л. Михайловский

58334 П. **Способ получения дитиодиалкиленгликолей. Хелмер** (Process for the preparation of dithiodialkylene glycols. Helmer Warren D.) [Thiokol Chemical Corp.]. Пат. США 2746994, 22.05.56

Вещества общей ф-лы $(HOCRRCRR—S—)_2$, где R — H, алкил или арил, получают р-цией окиси алкена в водн. р-ре с тиосульфатом и водорастворимым моносульфидом щел. металла в присутствии SO_2 для нейтр-ции образующейся гидроокиси. Приведен предполагаемый механизм р-ции: $2CH_2—CH_2O$ (I) $+ 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow 2NaS_2O_3CH_2CH_2OH + 2NaOH$; $2NaOH + SO_2 \rightarrow H_2O + Na_2SO_3$; $2NaS_2O_3CH_2CH_2OH + Na_2S \rightarrow (HOC_2H_4)S_2 + Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3$. Тиосульфат может быть целиком регенерирован добавлением элементарной S в реакционную смесь. Через р-р 1116 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (5 молей) в 1116 *г* H_2O при перемешивании при т-ре 30—45° барботировали I и SO_2 с такой скоростью, чтобы поддерживать pH 9. После того, как было пропущено 3,39 моля I и 1,45 моля SO_2, подачу газов прекращали и к смеси прибавляли 1,7 моля Na_2S. После расслаивания верхний белый слой дитиодиэтиленгликоля (**II**) отделяли, сушили 3—4 часа в вакууме при 95—100° и фильтровали, получая 81,3 *г* II. Перед сушкой pH с помощью H_2SO_4 доводили до 4. Приведены еще 3 аналогичных примера.

В. Лившиц

58335 П. **Способ получения сульфаминовых кислот из эфиров карбаминовой кислоты. Бибер** (Method of preparing sulfamic acids from carbamic esters. Bieber Theodore I.). Пат. США 2763535, 18.09.56

Кислоты общей ф-лы $RNHSO_3H$ получают действием олеума на эфиры карбаминовой к-ты ф-лы RNHCOOR′ (I). К 26 *мл* охлажденного льдом 60%-ного олеума при перемешивании постепенно прибавляют 5 *г* этилкарбамата, смесь медленно нагревают до начала выделения CO_2 (60—70°), причем начинается осаждение сульфаминовой к-ты (II). После окончания выделения CO_2 смесь охлаждают льдом и выпавшую II отфильтровывают на стеклянном фильтре, получая неочищ. II. Для получения чистой II реакционную смесь выливают в такое кол-во льда, чтобы получалась конц. H_2SO_4, в котором II растворима слабо, осадок практически чистой II отфильтровывают и промывают метанолом и эфиром; выход 63%, т. пл. 197—203° (разл.). Аналогично получены замещ. сульфаминовые к-ты и установлена зависимость выхода их от некоторых факторов. Получены следующие результаты (приведены R и R′ в I, кол-во взятого в р-цию I в *г*, вес.% SO_3 в олеуме и кол-во его в *г*, т-ра р-ции и выход соответствующей сульфаминовой к-ты): H, C_2H_5, 5, 5, 20, 80—90, 0; H, C_2H_5, 5, 30, 23, 70—80, 23; H, C_2H_5, 5, 60, 22,6, 60—70, 51; H, *н*-C_5H_{11}, 7,4, 5, 20, 80—90, 0; H, *втор*-C_4H_9, 6,6, 5, 20, 0—10, 0; H, *втор*-C_4H_9, 6,6, 30, 23,4, 0—10, 12; H, *втор*-C_4H_9, 6,6, 60, 26,4, 0—10, 22; H,$C_6H_5CH_2$, 8,4, 5, 40, 1—10, 0; C_2H_5, C_2H_5, 6,6, 5, 20, 90,

6; C_2H_5, C_2H_5, 6,6, 30, 23, 70, 85; C_2H_5, C_2H_5, 6,6, 60, 25,5, 60, 93; CH_3, C_2H_5, 5,8, 60, 26,4, 60, 94. З. Нудельман

58336 П. Каталитическая реакция ацетилена с виниленовыми или винилиденовыми соединениями. Сауэр (Catalytic reaction of acetylene with vinylidene or vinylene compounds. Sauer John C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2741631, 10.04.56

При р-циях C_2H_2 с в-вами ф-лы $HRC{=}CR^1R^2$, где R, R^1 и R^2 — CN, ацил, карбоалкокси, алкокси или $CONR^3R^4$ (R^3 и R^4 — H или низший алкил) или R и R^1 — H, алкил или арил, в присутствии катализаторов, содержащих комплексы алифатич. диаминов с солями слабых к-т и тяжелых металлов при 50—150° и давл. 2,8—35 *ат*, получают моноэтиленовые соединения. В заполненный N_2 автоклав вводят 80 *г* акрилонитрила, 3 *г* этилендиаминового комплекса Ni-соли $FeH_2(CO)$ и 0,2 *г* $(CH_3COO)_2Cu$. Автоклав охлаждают до т-ры —70°, откачивают, заполняют C_2H_2, встряхивают, доводят давление C_2H_2 до 7 *ат* и нагревают до 95—110° под давл. C_2H_2 14 *ат*. По прекращении поглощения C_2H_2 смесь охлаждают и перегоняют. Выделено 9 фракций. Фракция с т. кип. 75—76°/70 *мм*, $n^{25}D$ 1,4176 весит 43 *г* и состоит из 4-пентеннитрила (I). I гидрируют в присутствии Pd на угле до валеронитрила и последний переводят в хлоргидрат α-иминомеркаптоуксусной к-ты, т. пл. 137—138°. Фракция с т. кип. 145—147°/5 *мм* и $n^{25}D$ 1,4752 весит 4 *г* и образует при гидрировании суберонитрил, идентифицированный в виде пробковой к-ты. Для получения катализатора к 220 *мл* 6 н. KOH добавляли 40 *мл* $Fe(CO)_5$, перемешивали 6 час. при ~20°, к полученному р-ру в токе N_2 добавляли 78 *г* $NiCl_2$. $6H_2O$ и 60 *г* этилендиамина в 250 *мл* воды, фильтровали и промывали водой, метанолом и эфиром. Приведены опыты в различных условиях и с применением других катализаторов. Аналогично из C_2H_2 и метилакрилата получают метил-4-пентеноат (II), т. кип. 127—127,5°, $n^{25}D$ 1,4200 (выход 8%), метилтетрагидробензоат (III), т. кип. 48—52/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4893, и небольшое кол-во циклооктатетраена. При гидрировании II и III образуются соответственно метил-*н*-валерат, т. кип. 125—125,7°, $n^{25}D$ 1,3957, и метилгексагидробензоат, т. кип. 75—77°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4400. Описано получение II с выходом 36%. 38 *г* II, 28 *г* метанола и 5 *г* неспекшегося восстановленного Co-катализатора обрабатывают в автоклаве CO при 238—242° и давл. 450 *ат* в течение 9,5 час. Смесь фильтруют, фильтрат перегоняют и после гидролиза фракции, содержащей дикарбоновые к-ты, получают адипиновую к-ту (выход 9%). Дифункциональные этиленовые соединения, полученные по патентуемому методу, применяются как исходные материалы в пром-сти пластмасс. М. Каплун

58337 П. Способ получения N-замещенных аминокарбоновых кислот. Реппе, Кутепов, Хоэншуц (Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Aminocarbonsäuren. Reppe Walter, Kutepow Nikolaus von, Hohenschutz Heinz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1001995, 18.07.57

N-моно- (I) и (или) дизамещенные (II) аминокарбоновые к-ты, их эфиры или соли получают при р-циях аминокарбоновых к-т и их производных с олефинами, CO и водой в присутствии карбонилов металлов. Рекомендуется добавлять к реакционной смеси *трет*-амины. Процесс получения I и II может быть периодич. и непрерывным. Из реакционной смеси I и II выделяют либо перегонкой, либо осаждением к-т и их солей. Во вращающемся 1-*л* автоклаве смешивают 50 *г* α-аланина, 50 *г* N-*н*-пропилпирролидина, 100 *г* воды, 60 *г* CH_3OH и 20 *г* карбонила железа, 3-кратным нагнетанием азота (5—10 *атм*) вытесняют из автоклава воздух, нагнетают в реактор смесь этилена с CO (1 : 3) до давл. 100 *ат* и нагревают до т-ры 130°. Нагнетанием указанной смеси газов доводят давление до 200 *ат* и поддерживают его на этом уровне. Через 20 час. р-ция заканчивается. Из смеси отгоняют летучие при т-ре до 100° в-ва, остаток фильтруют, фильтрат обрабатывают небольшими кол-вами водн. NH_3 и H_2O_2, вновь фильтруют и перегоняют. Получают 45 *г* смеси N-*н*-пропил- и N,N-ди-*н*-пропилаланина, т. кип. 170°/45 *мм* (через некоторое время смесь кристаллизуется). Аналогично получают N,N-ди-*н*-пропиллейцин, т. кип. 180—185°/24 *мм*, т. пл. 78°, N-*н*-пропилпролин, этиловый эфир *п*-бутиламинобензойной к-ты, т. пл. 61°, и Na-соль N-*н*-пропилантраниловой к-ты. М. Каплун

58338 П. N-Трифенилметиламинокислоты и способ их получения. Амьяр, Эмес (N-trityl aminoacides et leur procédé d'obtention. Amiard G., Heymes R.) [Uclaf]. Франц., пат. 1109987, 3.02.56

Пригодные для синтеза пептидов N-трифенилметилпроизводные α-аминокислот общей ф-лы $(C_6H_5)_3CNHCH[(CH_2)_nR]COOH$, где R — H, алкил, арил или гетероциклич. радикал, могущие содержать тио- или оксигруппы, а n — 0 или целое число от 1 до 8 включительно, получают действием трифенилхлорметана (I) на эфиры α-аминокислот или их хлоргидраты в инертном р-рителе в присутствии третичного амина в кол-ве 1 моля на 1 моль I в случае исходного свободного эфира и 2 молей в случае исходного хлоргидрата его. К р-ру 1,4 *г* хлоргидрата этилглицина в 14 *мл* сухого $CHCl_3$, содержащих 3 *мл* сухого $N(C_2H_5)_3$, добавляют при 0° и перемешивании 2,8 *г* I (выпадение кристаллич. $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$). По завершении р-ции оставляют на 1 час, промывают водой, высушивают над $MgSO_4$ и отгоняют $CHCl_3$ досуха. Полученный маслянистый этиловый эфир N-трифенилметилглицина (II) переходит в кристаллич. массу при обработке небольшим кол-вом CH_3OH. Очищ. II, т. пл. 112—113° (из бзл. или петр. эф.). Для омыления сырого II его кипятят 2—3 мин. с 5 *мл* 20%-ного KOH в CH_3OH, добавляют 20—30 *мл* воды, отгоняют CH_3OH, остаточный водн. р-р после охлаждения подкисляют CH_3COOH, выпавший маслянистый быстро кристаллизующийся N-трифенилметилглицин отжимают, промывают водой и высушивают; выход 3 *г* (> 95% теор.), т. пл. 176—178°, 179—180° (из сп.). Продукт растворим в горячих водн. щелочах, мало растворим в C_6H_6, $CHCl_3$, C_2H_5OH, ацетоне и эфире, нерастворим в воде. Описано также получение (даны т. пл.) N-трифенилметил-DL-α-аланина, ~ 170°, этиловый эфир, 101—102°; N-трифенилметил-DL-серина, ~ 180°, этиловый эфир, 111—112°; N-трифенилметил-DL-метионина, сольватированный продукт (из толуола) 130° и 170°, метиловый эфир, 124—125°; N-трифенилметил-DL-триптофана 200—210°, метиловый эфир, 171—172°; N,N′-дитрифенилметил-L-гистидина, 184—185°, $[\alpha]^{20}D$ +9,6°±1° (*c* 1; хлф.), метиловый эфир (масло). Я. Кантор

58339 П. Хлоралкилалкиленполиаминокислоты. Берсуэрт (Chloro alkyl alkylene poly amino acids and method of producing same. Bersworth Frederick C.). Пат. США 2630455, 3.03.53

Алкилхлорбромиды обрабатывают алкиленполиаминополикарбоновыми к-тами в щел. р-ре при 50°. Р-р охлаждают, фильтруют, упаривают в вакууме при т-ре ⩽ 50°, разбавляют, нагревают с катионообменной смолой до прекращения солей аминокислот в свободные к-ты, смолу отделяют и после испарения воды выделяют хлоралкилполиаминокислоты (I). I применяются в органич. синтезе и обладают клешнеобразующими свойствами как в водн., так и в неводн. р-рах. К р-ру 176 *г* $(CH_2NH \cdot CH_2COOH)_2$ (II) в 500 *мл* H_2O прибавляют при 50° и перемешивании 200 *г* 40%-ного р-ра NaOH и р-р 287 *г* $ClCH_2CH_2Br$ (III) в 95%-ном

спирте (500 *мл*). Затем нагревают еще 4 часа, охлаждают, отделяют NaBr, спирт упаривают в вакууме, остаток разбавляют 3 *л* и перемешивают 1 час с 1,5 *экв* чистой катионообменной смолы карбоксилатного типа (Н-форма), фильтруют, обрабатывают повторно смолой (10% от первоначального кол-ва) на холоду в течение $\sim$30 мин. и образующийся р-р упаривают досуха. Получают смесь моно- и ди- HBr-солей $[CH_2N \cdot (CH_2CH_2Cl)CH_2COOH]_2$. Чистую ди-HBr-соль получают, не отфильтровывая NaBr. HBr-соль, бесцветные кристаллы (из H_2O), разл. $>200°$. Ди-Na-соль II (1 моль) в H_2O (500 *мл*) и 500 *мл* спирт. р-ра $BrCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$ (1,05 моля) перемешивают при 50°. Р-р обрабатывают сильной катионообменной смолой (напр., Dowex-50) и при низкой т-ре вымывают аминокислоту 5%-ным р-ром NH_3. Получают $[CH_2N(CH_2CH_2OCH_2CH_2Cl)CH_2COOH]_2$. Аналогично получают $CH_2[CH_2N(CH_2CH_2Cl)CH_2COOH]_2$ и $CH_2\{CH[N(CH_2CH_2Cl)CH_2COOH] \cdot NHCH_2COOH\}_2$.

Б. Дяткин

58340 П. Способ получения алифатических аминосульфокислот. Фейхтингер, Туммес (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Aminosulfonsäuren. Feichinger Hans, Tummes Hans) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 951271, 25.10.56

Аминосульфокислоты (I) алифатич. ряда получают, обрабатывая р-ры или суспензии хлоргидратов алифатич. аминов в хлорированных углеводородах, напр. в CCl_4, хлором и SO_2, при актиничном облучении с последующим гидролизом полученных хлоргидратов аминоалкансульфохлоридов общей ф-лы $HX \cdot R' \cdot R''$-$NC_nH_{2n}SO_2Cl$ (II), где R′ и R″ — H или алифатич. радикал с 1—3 атомами C, а HX — минер. к-та, напр. HCl, в среде спирта, при 0°—250°. В р-р 30 *г* безводн. *н*-$C_4H_9NH_2$ в 300 *мл* CCl_4 пропускают HCl (газ) до полного превращения амина в хлоргидрат, затем при 50—60° вводят туда же при сильном размешивании и облучении ртутной лампой, Cl_2 и SO_2 (в соотношении 1:1,3) и перемешивают 5—6 час. Охлаждают до 18—20°, отфильтровывают кристаллич. II (R′ — *н*-C_4H_9, R″ — H), промывают несколько раз CCl_4, кипятят 6 час. с 150 *мл* безводн. C_2H_5OH и выделяют кристаллич. 1-аминобутан-*x*-сульфокислоту (III), охлаждая реакционную смесь до 0° и промывая осадок при 0° абс. C_2H_5OH; выход III 55,6% (на *н*-$C_4H_9NH_2$). По другому примеру, продукт сульфохлорирования 30 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$ кипятят 6 час. с 150 *мл* безводн. CH_3OH и после кристаллизации при 0° получают 49,2% III.

О. Черноцов

58341 П. Способ получения комплексов тиомочевины. Семенов, Долливер (Process of preparing thiourea complexes. Semenoff Serge, Dolliver Morris A.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2745826, 15.05.56

Комплексные соединения (I), где X — галоид, R и R′ — H, низшие алкилы или алкоксилы или галоиды, получают при р-ции тиомочевины (II) с в-вом общей ф-лы (III) в среде общего р-рителя. Исходные III получают р-цией соответствующих 2-галоидзамещ. пиридинов (IV) с H_2O или надкислотами.

[Структурная формула: пиридин-N-оксид с заместителями R, R′ и Z; $N^+—O^-$]
I $Z = —S—C(=NH)NH_2 \cdot HX$
III $Z = X$

I являются важными промежуточными продуктами для получения N-окисей 2-меркаптопиридинов (V). К 790 *г* 2-бромпиридина прибавляют при 8—12° в течение 25—30 мин. 2000 *г* 40%-ной надуксусной к-ты, дают т-ре подняться до 40—45°, выдерживают 45 мин., повышают т-ру за 15—20 мин. до 65°, вновь выдерживают 2 часа, повышают т-ру до 80°, затем, после того как цвет реакционной массы перейдет из светло-желтого в темно-коричневый, охлаждают до 60—65°, выливают в горячую суспензию 475 *г* II в 6 *л* *изо*-C_3H_7OH, кипятят 15 мин., охлаждают до 18—20°, отфильтровывают осадок I (R=R′=H; X=Br), промывают 200 *мл* *изо*-C_3H_7OH и сушат при 60°; выход $\sim$71%, т. пл. 160°. К р-ру I (R=R′=H; X=Br) в 8 *л* дистил. воды прибавляют 713 *г* соды, размешивают 5 час. при 18—20°, подкисляют 1740 *мл* разб. HCl (1 : 1) до pH 2,3. Выделившуюся N-окись 2-меркаптопиридина (IV) промывают 600 *мл* дистил. воды и сушат в вакууме над P_2O_5; выход 84,8%. Для получения Na-соли IV к р-ру 41,8 *г* IV в 250 *мл* ацетона (V) прибавляют р-р 12,5 *г* NaOH в 12,5 *мл* воды и 25 *мл* CH_3OH, затем 50 *мл* V, размешивают, разбавляют через 7 мин. 240 *мл* V и оставляют для кристаллизации внесением для затравки Na-соли на 1 час при 18—20°, а затем — на 0,75 часа при 5°, отсасывают и сушат выделившуюся кристаллич. Na-соль IV, выход 93,3%, (на NaOH).

О. Черноцов

58342 П. Усовершенствованный способ получения эфиров фосфористой кислоты. Маршалл (Procédé perfectionné de production d'esters du phosphore. Marshall William Walter) [Monsanto Chemical Co.]. Франц. пат. 1111535, 1.03.56

Фосфиты (I) общей ф-лы $P(OR)_3$, где по меньшей мере один R — алкил, циклоалкил или аралкил, а остальные R — такие же радикалы или же Cl или Br, получают взаимодействием PCl_3 или PBr_3 с соответствующим спиртом при т-ре между —10 и +40° в присутствии инертного р-рителя (II) с т-рой кипения на $\geqslant 20°$ выше т-ры кипения полученного эфира, и третичного амина (III), галоидгидрат которого не разлагается заметно при т-рах до $\sim$250°. Полученный I затем отгоняют и остаток обрабатывают водн. щелочью для разложения галоидгидрата III; III возвращают в р-цию. Для получения галоидсодержащего I оба реагента берут в почти стехиометрич. кол-вах (допустим небольшой избыток спирта); для получения нейтр. I рекомендуется избыток спирта в размере $\geqslant$ 10%. В качестве II пригодны нерастворимые в воде фенилциклогексан (IV), монононил и полиамилнафталины, этилпропил и амилпроизводные дифенила. Этерификацию можно проводить и в среде низкокипящего II (эф., бутана, гексана, бзл., толуола, ксилола), потом добавлять высококипящий II и выделять I дробной перегонкой. Преимущества способа: высокие выходы I и отсутствие операции фильтрации галоидгидрата III, приводящей к значительным потерям I. В смесь 200 *мл* IV, 1,5 моля CH_3OH и 1,6 моля триаминамина вводят в течение $\sim$45 мин. при энергичном перемешивании смесь 0,5 моля PCl_3 и 50 *мл* IV, поддерживая т-ру р-ции $<0°$ с помощью смеси сухого льда с CH_3OH, после чего выдерживают реакционную смесь 1 час при $\sim$0°, потом нагревают до $\sim$25—30°, выдерживают при этой т-ре $\sim$45 мин., перегоняют под давл. 2 *мм* сырой дистиллят (61,8 *г*) и перегонкой при атмосферном давлении выделяют триметилфосфит с т. кип. 111—112°; выход 86%. Аналогично получают триэтилфосфит, триизопропилфосфит, т. кип. 72°/17 *мм*, диизопропилхлорфосфит и *н*-бутилдихлорфосфит, т. кип. 63°/18 *мм*.

Я. Кантор

58343 П. Эфиры ненасыщенных фосфиновых кислот. Албисетти, Хогсед (Esters of unsaturated phosphonic acids. Albisetti Charles Joseph, Jr, Hogsed Milton Jones) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2671106, 2.03.54

Эфиры ненасыщ. фосфиновых к-т, в которых алкенильный радикал содержит 5—18 атомов C и несет двойную связь в положении 4—5, получают взаимодействием диалкиловых эфиров алкенилфосфиновых к-т с олефинами при повышенных т-ре и давлении. Нагреванием 35 *г* $CH_2{=}CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (I), 200 *г* $(CH_3)_2C{=}{=}CH_2$, 400 *г* воды и 45 *г* C_6H_6 в автоклаве при 260° и начальном давл. 900 *ат* в течение 1 часа получают $(C_2H_5O)_2P(O)(CH_2)_3C(CH_3){=}CH_2$ (II), т. кип. 85—

88°/8 *мм*; $n^{25}D$ 1,4403. Аналогично из 80 *г* I, 200 *г* $(CH_3)_2C{=}CH_2$ и 23 *г* C_6H_6 при 280° в течение 1 часа получают 48 *г* II, т. кип. 124°/8,5 *мм*; $n^{25}D$ 1,4418. Из диметилового эфира 1-метилэтенилфосфиновой к-ты (III) и $(CH_3)_2$ $C{=}CH_2$ получен с низким выходом диметиловый эфир 1,4-диметилпентенилфосфиновой-4 к-ты, т. кип. 125°/12 *мм*; $n^{25}D$ 1,4492 (25% исходного эфира возвращается неизмененными). Из III и диизобутилена получают с низким выходом диметиловый эфир 1-метил-4-неопентилпентенилфосфиновой-4 к-ты, т. кип. 125—127°/3,5 *мм*; $n^{25}D$ 1,4530. При проведении р-ций необходимо отсутствие инициаторов полимеризации.

Л. Герман

58344 П. Получение γ-хлорпропилфосфонилдихлорида. Исбелл, Уодсуэрт (Preparation of gamma-chloropropyl-phosphonyl dichloride. Isbell Arthur F., Wadsworth Francis T.) [The American Oil Co.]. Пат. США 2768969, 30.10.56

$Cl(CH_2)_3P(O)Cl_2$ (I) получают при р-ции $CH_2CH_2CH_2$ (II) (кольцо) с PCl_3 (2 : 1) в присутствии O_2. Fe, Cu, S, их соединения, а также каучук, BF_3 и нитросоединения ингибируют р-цию. I и его производные применяют в качестве добавок к смазочным маслам, замедлителей горения, диспергаторов и эмульгаторов, для изготовления пластификаторов, добавок к асфальтам и инсектицидов. В смесь 8,07 моля II и 2,5 моля PCl_3 вводят при перемешивании и т-ре от −30 до −35° O_2. Для предотвращения образования пробки из твердого $POCl_3$ газовводную трубку поднимают над поверхностью жидкости. Время р-ции 4 часа. Получают I, выход 7,2% (считая на PCl_3). Описан опыт замедления горения при помощи диизопропилового эфира γ-хлорпропилфосфиновой к-ты.

М. Каплун

58345 П. Способ получения устойчивых эфиров кремневой кислоты. Цейсс, Нолль (Verfahren zur Herstellung beständiger Kieselsäureester. Zeiss Werner, Noll Walter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955062, 27.12.56

Для получения эфиров общей ф-лы, *о,о*-$RR^1C_6H_3OSi(OR^2)(OR^3)OR^4$ (I), где алкил с 1—4 атомами C, R^1 — H или R. R^2, R^3, R^4 — любые алкилы, циклоалкилы, арилы, предложено при обычной этерификации производных кремневой к-ты (галогенидов, низших эфиров и др.) использовать *о*-алкил- или *о,о*-диалкилфенолы (алкилы — R и R^1) с последующей обработкой любым спиртом или фенолом. Приведены результаты испытаний, показывающие, что I обладают прекрасными смазочными свойствами и более стойки к гидролизу (20%-ная HCl, 110°), окислению (O_2, 300°) и нагреванию (200°, 170 час.), чем алифатич. ортосиликаты. 1 моль $SiCl_4$ смешивают с 2 молями 2,6-диэтилфенола, через 1—2 часа нагревают до прекращения выделения HCl, по охлаждении добавляют 3 моля *н*-C_4H_9OH, медленно нагревают, кипятят 2 часа, отгоняют избыток спирта и перегонкой в вакууме выделяют 2,6-диэтилфенилтрибутил-, *бис*-(2,6-диэтилфенил)-дибутил- и *три*-(2,6-диэтилфенил)-бутилортосиликаты. Аналогично из 1 моля $Si(OC_2H_5)_4$ и 2 молей *о*-$C_2H_5C_6H_4OH$ при нагревании с ректификационной колонкой до отбора 90 *г* C_2H_5OH получены 2-этилфенилтриэтил-, *бис*-(2-этилфенил)-диэтил- и (немного) *три*-(2-этилфенил)-этилортосиликаты. Кроме того, получены *бис*-(2-этилфенил)-ди-(*н*-бутил)-, *бис*-(2,6-диэтилфенил)-диэтил-, *бис*-(2,6-диэтилфенил)-*бис*-(2-этилгексил)-, 2,6-диэтилфенил-(2-этилфенил)-ди-(*н*-бутил), 2,6-диэтилфенил-(2-этилфенил)-ди-(*втор*-бутил)-, *бис*-(2,6-диэтилфенил)-дикрезил-, *бис*-(2,6-диэтилфенил)-(2-этилфенил)-фенил-, 2,6-диэтилфенилтрикрезил-, *бис*-(2-этилфенил)-дикрезил-, *бис*-(2,6-диизопропилфенил)-ди-(*втор*-бутил)- и *три*-(2,6-диизопропилфенил)-*втор*-бутилортосиликаты.

А. Дулов

58346 П. Способ получения винилхлорсиланов. Уэйенберг (Method of producing vinylchlorosilanes. Weyenberg Donald R.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2770634, 13.11.56

Смесь хлористого винила и хлорсилана ф-лы R_aSiHCl_{3-a} (R — алкил, содержащий < 5 атомов C, или фенил, *a* — 0 или 1) нагревают при 550—650° в течение ⩾2 сек. под давл. < 3 *ат*. Напр., смесь 688 *г* $HSiCl_3$ и 190 *г* $CH_2{=}CHCl$ пропускают через кварцевую трубку при 600°. Время пребывания смеси в трубке составляет 14,2 сек.. Выход $CH_2{=}CHSiCl_3$ 55 мол.%, причем 33,9 мол.% $HSiCl_3$ было выделено обратно. Аналогично получены (приведены т-ра р-ции в °C, выход в мол. % и кол-во выделенного обратно исходного силана в мол.%) $CH_2{=}CHSiCH_3Cl_2$, 5—50; 22,4; 54,4; то же, 600; 51,9; 17,1; то же, 650; 35; 19,5; $CH_2{=}CHSiC_6H_5Cl_2$, 550; 29,7; 36,5.

А. Жданов

58347 П. Карбоксиметилгептаметилциклотетрасилоксан. Прохаска (Carboxymethylheptamethylcyclotetrasiloxane. Prochaska Robert J.) [General Electric Co.]. Пат. США 2763675, 18.09.56

Карбоксиметилгептаметилциклотетрасилоксан ф-лы $[(CH_3)_2Si{-}O]_3{-}Si(CH_3)(CH_2COOH)O$ (I) (кольцо) получают взаимодействие реактива Гриньяра на основе хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана (II) с твердым CO_2. Эфиры I с высшими спиртами, а также с двухатомными спиртами могут служить пластификаторами для винилгалоидных смол. I и его эфиры можно полимеризовать в присутствии небольшого кол-ва KOH в соответствующие диорганополисилоксаны, которые после вулканизации перекисью бензоила дают теплостойкие резины с повышенной морозостойкостью. Эфирную группу до вулканизации можно заменить, напр., на амидную. Реактив Гриньяра, полученный из 70 *г* II и 5 *г* стружки Mg, приливали к 200 *г* измельченного твердого CO_2 и перемешивали до полного испарения последнего. К продукту р-ции добавляли смесь 200 *мл* 3%-ной HCl (к-ты) и 200 *г* льда, эфирный слой промывали несколько раз водой, сушили над безводн. $MgSO_4$ и перегонкой выделяли I, т. кип. 110—111°/0,5 *мм*, т. пл. 49—51°.

Л. Макарова

58348 П. Получение оловоорганических меркаптидов. Бест (Preparation of organotin mercaptides. Best Chris E.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2731484, 17.01.56

Sn-органические димеркаптиды ф-лы $(R'S)_2Sn(R'')_2$ (применимые в качестве термостабилизаторов полимеров и сополимеров хлорвинила), где R′ — одинаковые или различные замещ. или незамещ. углеводородные радикалы, содержащие 1—22 атома C, а R — то же, что R′, но не содержит связанных с углеродом OH- и SH-групп и групп — $SSn(R'')_2SR$, получают взаимодействием 2 молей меркаптана R′SH 1 молем (с небольшим избытком) диорганооловоксида ф-лы $(R'')_2SnO$ при 40—180° и перемешивании. В ряде опытов, в частности: а) с $(CH_3)_2SnO$, $(C_4H_9)_2SnO$ или $(C_6H_5)_2SnO$ и C_4H_9SH или меркаптанами, содержащими смешанные алкильные радикалы спиртов, полученных восстановлением жирных радикалов кокосового масла (в основном — лаурил- и миристилмеркаптанами) и б) с $(C_4H_9)_2SnO$ и 2-(2-октилфенокси)-этоксиэтантиолом или тиофенолом, к 0,2 молями тиоспирта, нагретого до ~ 120° в открытом сосуде (с C_4H_9SH — при т. кип. и в закрытом сосуде), прибавляли при непрерывном перемешивании 0,11 моля диорганооловооксида небольшими порциями и со скоростью, какую позволяло пенообразование. Во время р-ции т-ру смеси держали на уровне 120—150°. Затем т-ру смеси поднимали до 150°, при этой т-ре выдерживали 15 мин., после чего охлаждали до 25° и отфильтровывали непрореагиро-

вавший оксид; вязкую смесь перед фильтрованием разбавляли C_6H_6. Приведены результаты испытания фильтратов в качестве термостабилизатора сополимера 90% хлорвинила и 10% винилиденхлорида или диэтилмалеината и сополимера 96% хлорвинила и 4% винилацетата. Я. Кантор

58349 П. **Способ получения триалкилалюминия и алкилалюминийгидридов. Циглер, Геллерт** (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrialkylen und Aluminiumalkylhydriden. Ziegler E. h. Karl, Gellert Hans-Georg). Пат. ФРГ 961537, 11.04.57

Указанные соединения получают р-цией избытка измельченного Al с олефином и H_2 при давл. 100—300 *ат* и т-ре 70—200° в присутствии катализатора R_2AlX или смеси R_2AlX с $RAlX_2$ (где R — алкил, X — галоид) в кол-ве 5—10, 10—20 или 20—30% при X = Cl, Br или J соответственно. В качестве олефина используют моно- и особенно несимметричный дизамещ. этилен, смеси олефинов и природные газы. Катализатор получают в процессе р-ции прибавлением органич. галогенида и небольшого кол-ва готового AlR_3, или к началу р-ции из AlX_3 или $RAlX_2$ и AlR_3. Продукт отгоняют в вакууме либо непосредственно (при X = J), либо после предварительного нагревания до 100—120° с KCl или KBr для переведения катализатора в комплексы (при X = Cl или Br) или до 120° с металлич. Na для удаления Cl (при X = Cl); в первых двух случаях катализатор легко регенерируется. При использовании изобутилена (I) продукт можно отделить от катализатора вымораживанием при т-рах от —20 до —30°. В заполненный азотом 2-*л* автоклав загружают 800 *г* измельченного Al, 200 *г* $(н\text{-}C_3H_7)_2AlJ$ и 600 *г* жидкого пропилена, подают H_2 до давл. 300 *ат*, осторожно нагревают до 100° при перемешивании. Через 12 час. давление падает до 50 *ат*. По охлаждении 600—650 *г* жидкого продукта сливают в атмосфере N_2 и перегонкой на колонке выделяют 400 *г* $Al(C_3H_7)_3$ (со следами J), т. кип. 110°/13 *мм*. Оставшийся катализатор перед новым употреблением перегоняют, т. кип. 110—140°/0,02 *мм*. Аналогично из смеси 140 *г* C_2H_5Br с 52 *г* $Al(C_2H_5)_3$, 1 *л* $CH_2{=}C(CH_3)C_3H_7$ (II) и H_2 общим кол-вом в 200 *ат* (порциями до 100 *ат*) при 150—160° получают после отгонки углеводородов 550 *г* сырого $Al(C_6H_{13})_3$ (III). Из 3 *кг* Al, 6 *л* II и 750 *г* $(C_2H_5)_2AlCl$ давл. H_2 300 *ат* и 110—120° с последующим добавлением еще 10 *л* II (в 2 приема) и H_2 образуется 8,5 *кг* III (содержит 2,6% Cl), который очищают нагреванием до 120° с 160 *г* Na и перегонкой в высоком вакууме. Аналогично из 0,5 *кг* $(изо\text{-}C_4H_9)_2AlBr$ (IV) и 4 *кг* I получают продукт, который после нагревания в атмосфере N_2 до 100—120° с KBr и перегонки на колонке дает $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3$ (V), т. кип. 33—35°/0,1—0,5 *мм*, и $(изо\text{-}C_4H_9)_2AlH$, всего 3,2 *кг*. Используя вместо IV 250 *г* $(изо\text{-}C_4H_9)_2AlCl$ и не доводя р-цию до конца путем уменьшения кол-ва H_2, после отгонки в вакууме и вымораживания при т-рах от —20 до —30°, получают V с близким выходом. Катализатор выделяют из маточника фильтрованием или центрифугированием в атмосфере азота. А. Дулов

58350 П. **Полигалоидные производные эндоксиэндометиленнафталина. Лидов** (Polyhalo epoxy methane naphthalene compounds. Lidov Rex E.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2733248, 31.01.56

Полигалоидные производные 1,4-эндокси-5,8-эндометиленокта(и гекса)гидронафталиндикарбоновой к-ты, также ангидриды этих к-т и низшие алкильные эфиры, получают диеновым синтезом и применяют для получения пластификаторов, огнестойких компонентов для синтетич. смол, смазочных материалов, инсектицидов, гербицидов и т. д. Для получения 3,6-эндокси-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида (I) 1 моль фурана и 1 моль малеинового ангидрида добавляют к 200 *мл* сухого эфира при непрерывном перемешивании. Р-цию продолжают при ~ 20° в течение ночи и получают I, т. пл. 122—123°, выход 70%. 50 *г* I и 100 *г* гексахлорциклопентадиена растворяют в миним. кол-ве горячего ацетона (200 *мл*) и кипятят 66 час. Р-ритель удаляют в небольшом вакууме, белый кристаллич. осадок промывают гексаном и получают ангидрид 5,6,7,8,9,9-гексахлор-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидро-1,4-эндокси-5,8-эндометилендикарбоновой-2,3 к-ты (II — к-та), выход 62%, т. пл. 282—283° (из ацетона + гексана). Изменение условий р-ции влияет на выход. Кипячение в течение 6 дней повышает выход до 73%. 1 вес. ч. ангидрида II растворяют в 10 вес. ч. CH_3OH, к которому добавлено 1/4 вес. ч. конц. HCl (к-та), кипятят 2 часа, удаляют р-ритель в вакууме и получают диметиловый эфир II, выход 80%, т. пл. 214—215° (из эф. + + бал. 1 : 1, после промывки р-ром $NaHCO_3$). Моноэфир II получают этерификацией без HCl при более продолжительном нагревании (> 16 ч.) с меньшим кол-вом CH_3OH, т. пл. 191—192° (из эф.). Получен также аддукт 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиена-1,3 и I, т. пл. 285—286° (из ацетона с последующей возгонкой). Ю. Васильев

58351 П. **Способ получения азуленов. Циглер, Хафнер** (Verfahren zur Herstellung von Azulenen. Ziegler Karl, Hafner Klaus). Пат. ФРГ 942326, 3.05.56

Циклопентадиены, замещ. при ⩾ 2 смежных атомах С, или инден конденсируют в присутствии спирт. щелочи или алкоголята щел. металла с производными глутаконового диальдегида, которые могут быть замещены алкилами в α- и (или) β-положении или с соединением, у которого НО-группа энольной формы этого альдегида замещена на N-алкиларилидную группу. Полученные фульвены переводят в соответствующие азулены нагреванием в вакууме или в присутствии катализатора (едкой щелочи, к-ты, металла или его соли), или же перегонкой с перегретым паром; при нагревании в р-рителе выхода азуленов выше. 18,7 *г* 1-N-метиланилинопентадиен-1,3-аля-5, полученного по Цинке (Liebigs Ann., 1904, **333**, 296 и 1905, 338, 126—127), растворяют при нагревании в 50 *мл* абс. C_2H_5OH и р-р выливают вместе с 6,6 *г* циклопентадиена в р-р 2,3 *г* Na в 30 *мл* абс. C_2H_5OH, охлаждают льдом, отсасывают образовавшуюся из темно-красного р-ра кристаллич. кашу, тщательно промывают ее разб. CH_3COOH и сушат. Получен 5-N-метиланилидопентадиенциклопентадиен, темно-красные кристаллы, выход 98%, т. пл. 111—112° (из *цикло*-C_6H_{12} или C_2H_5OH). 1 *г* этого фульвена нагревают в вакууме до 150—200°. При этом метиланилин (I) и азулен (II) отгоняются и улавливаются в охлажд. до —80° приемнике. После 5 час. перегонки содержимое приемника растворяют в эфире, сине-зеленый р-р промывают несколько раз 0,1 н. HCl, нейтр. голубой р-р высушивают и из него отгоняют эфир в небольшой колонке. В остатке получают кристаллич. II, выход 63%, т. пл. 96—98°, тринитробензолат, т. пл. 165—166°. Фульвен можно разлагать на II и I также пропусканием перегретого пара с т-рой ~ 300°. II, плавающий в дистилляте в виде голубых хлопьев, выделяют эфиром и отделяют от I 0,1 н. HCl. Выход II тот же, что и при разложении в высоком вакууме. Я. Кантор

58352 П. **Получение *м*-диалкилбензолов. Шлаттер** (Preparation of meta-dialkylbenzenes. Schlatter Maurice J.) [California Research Corp.]. Пат США 2768985, 30.10.56

м-Алкил-*трет*-алкилбензолы (I) и *м*-ди-*трет*-алкилбензолы (II) получают алкилированием моноалкилбензолов (с 1—10 С-атомами в цепи) с последующим деалкилированием образующихся алкил-ди-*трет*-алкил — бензолов в присутствии ароматич. соединений —

акцепторов алкильных групп. Фракционированием из реакционной смеси выделяют **I** и **II**. В качестве алкилирующих средств применяют содержание *трет*-С-атомы олефины, спирты, галоидалкилы или соответствующие циклич. соединения. **I** и **II** применяют как исходные продукты для синтезов тризамещ. бензолов. Смесь 1322 *г* толуола и 161 *г* изобутилена прибавляют в течение 83 мин. при перемешивании к 319 *г* жидкой H_2F_2 при т-ре 1—8°. Перемешивают еще 13 мин., смесь выливают в лед, нейтрализуют избытком KOH, органич. слой отделяют, промывают водой, сушат и фракционируют. Получают 97,5 вес.% смеси *м*-**III** и *п*-*трет*-бутилтолуола (**IV**), т. кип. 188—195°. К охлажденной до 0° смеси 357 *г* **III** и 357 *г* **IV** прибавляют 198 *г* жидкой H_2F_2. При перемешивании вводят в смесь 276 *г* C_4H_9Cl (т-ра 0°—2°). Перемешивают еще 3 часа и обрабатывают смесь, как указано выше. Получают 550 *г* 3,5-ди-*трет*-бутилтолуола (**V**), т. кип. 235—238°, т. пл. 31,4°. 431 *г* **V**, 450 *г* *м*-ксилола (**VI**) и 177 *г* жидкой H_2F_2 перемешивают 2 часа при 0°, выливают в лед и обрабатывают, как указано выше. Получают смесь, состоящую из 24,4% *м*-*трет*-бутилтолуола (**VII**), 30,5% 1,3-диметил-5-*трет*-бутилбензола, 32,1% **VI** и 11,8% **V**. Фракционированием выделяют **VII**, т. кип. 189,4—189,8°, $n^{20}D$ 1,4949, тринитропроизводное, т. пл. 96,2—96,5°. Аналогично из этилбензола и изобутилена получают *трет*-бутилэтилбензол, т. кип. 204—212°, выход 41%, и 3,5-ди-*трет*-бутилэтилбензол (**VIII**), т. кип. 128—131°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4890, d_4^{20} 0,8575, выход 20%. Из **VIII** получают *м*-*трет*-бутилэтилбензол, т. кип. 93—96°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4927, тринитропроизводное, т. пл. 67,2—67,5°. Приведена технологич. схема. М. Каплун

58353 П. Получение арилзамещенных этиленовых соединений. Диксон, Мей (Production of aryl substituted ethylenic compounds. Dixon James R., May Donald R.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 499133, 12.01.54

Диарилзамещенные этиленовые соединения получают из диарилзамещ. парафинов, имеющих по крайней мере 2 атома C в цепи и в которых обе арильных группы соединены с одним C (напр., диарилэтана) с водяным паром в качестве разбавителя при 400—650° и времени контакта < 0,5 сек. в присутствии катализатора (хромит Cu, Ni, V, Cr, Mn, Fe или Co на носителе или без него). Ю. Голынец

58354 П. Выделение фенола и α-метилстирола из реакционных смесей окисления кумола. Джорис (Recovery of phenol and alphamethylstyrene from cumene oxidation reaction mixtures. Joris George G.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2757209, 31.07.56

Сырую гидроперекись (ГП) **I** (**I** — кумол), полученную в результате окисления **I** воздухом, или продукты ее разложения [смесь фенола (**II**), диметилфенилкарбинола (**III**), ацетона (**IV**) и ацетофенона (**V**)] подвергают в присутствии 2—5 вес.% воды действию 0,005—0,05 вес.% катализатора дегидратации (КД) **III** [SO_2 или (и) H_2SO_4], прекращая действие КД (нейтр-цией или удалением его с помощью анионитной смолы) немедленно по завершении р-ции дегидратации **III** в α-метилстирол (**VI**). Из продуктов р-ции после охлаждения и удаления КД перегонкой выделяют последовательно **IV**, азеотроп **I** — **VI**-вода, **II** и в остатке **V**, свободный от **III**, кумилфенола (**VII**) и димера **VI**. Сырую 85%-ную ГП **I** непрерывно вводили в жидкой фазе вместе с ~ 2 вес.% воды и 0,01 вес.% SO_2 при 60° и перемешивании в реактор (из нержавеющей стали) с разложенной ГП **I**. Время пребывания в реакторе 1 час. Непрерывно выводимая со дна реактора реакционная смесь содержала главным образом **II** и **IV** вместе с 2—4 вес.% ГП **I**, непрореагировавшего **I**, **III** и **V**; присутствия **VII** и димера **VI** не установлено. После введения в реакционную смесь ~0,25 вес.% 1 н. H_2SO_4 ее нагревали ~ 30 мин. при 80°, в результате чего весь **III** был превращен в **VI**. После охлаждения и нейтр-ции Na_2CO_3 перегонкой выделены **IV**, азеотроп **I** — **VI**-вода, **II** и **V** (последний в виде донного продукта). Такие же результаты получены при нейтр-ции продуктов разложения и отгонке **IV** до введения H_2SO_4, но эта модификация способа требует 2 стадий нейтр-ции. Приведена схема установки. Я. Кантор

58355 П. Усовершенствования в способе производства фенолов (Perfectionnements aux procédé de fabrication des phénols) [Société des usines chimiques Rhône — Poulenc]. Франц. пат. 1109258, 24.01.56

Усовершенствование в произ-ве фенолов и кетонов расщеплением алкилароматич. гидроперекисей H_2SO_4 состоит в том, что после отделения углеводорода реакционную смесь практически полностью освобождают от H_2SO_4 промывкой небольшим кол-вом слабого (1—2%-ным) водн. р-ра нелетучей карбоновой к-ты с кислотностью ниже щавелевой к-ты, в частности р-ром лимонной (**I**), винной, молочной, салициловой или фталевой к-ты. Преимущества этого способа: а) отсутствие минер. солей, загрязняющих нагревательные и перегонные аппараты; б) более легкое, чем в случае промывки чистой водой, разделение фаз и получение продукта расщепления, практически свободного от H_2SO_4; в) незначительные потери фенола и ацетона (в виде р-ра) и отсутствие необходимости в рекуперационной установке; г) получение водн. фазы с высокой конц-ией H_2SO_4; д) возможность проведения дальнейших (после удаления H_2SO_4) операций в металлич. аппаратуре; е) присутствие в органич. фазе органич. к-т, которые, способствуя дегидратации диалкилфенилкарбинола в алкилстирол, подавляют полимеризацию последнего и конденсацию его с фенолом. Так, 89%-ную гидроперекись кумола расщепления H_2SO_4, продукт расщепления, содержавший 2,5% диметилфенилкарбинола (**II**), промывали 2%-ным водн. р-ром **I** (в кол-ве 10% от объема продукта расщепления), и оттоняли ацетон. Установлено, что < 20% **II** превращено в полиметилстирол; образования кумилфенола не обнаружено. Когда вместо р-ра **I** промывали таким же кол-вом чистой воды, разделение фаз усложнялось по мере удаления H_2SO_4, и отмытый продукт содержал 0,005% H_2SO_4. После отгонки ацетона 60% **II** превращено в мономерный метилстирол, 39% в его полимер и 1% в кумилфенол. Я. Кантор

58356 П. Способ непрерывного получения арильных эфиров. Гарденирс, Лок (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Aryläthern. Gardeniers Paulus Petrus, Lock Johannes Jacobus) [Stamicarbon N. V.]. Пат. ФРГ 945843, 19.07.56

Арильные эфиры с примесью лишь 5—6% фенолов и весьма незначительного кол-ва других побочных продуктов получают действием паров спирта на смесь щел. арилсульфоната и $Ca(OH)_2$. Тонкозернистую смесь из 60 вес. ч. $C_6H_5SO_3K$ и 40 вес. ч. $Ca(OH)_2$ вводили непрерывно в цилиндрич. реактор (Р) высотой 300 *см* и диам. 50 *см* в кол-ве 100 *кг/час* вместе с 400 *кг/час* рециркулируемого остатка, предварительно в смесителе приведенных в турбулентное состояние с помощью N_2 с линейной скоростью 20—25 *см/сек* (N_2, по выходе из верха смесителя, рециркулируют). Вихревой слой в Р поддерживали на постоянной высоте в ~ 200 *см* при среднем пребывании смеси в Р 40 мин. Через низ Р в него впускали 175 *кг/час* паров CH_3OH и т-ру р-ции поддерживали на уровне 365—375°. Выводили из Р 475 *кг/час* твердой смеси, из которой отбирали 75 *кг/час*, а 400 *кг/час*

рециркулировали. Получено 27 *кг/час* анизола (выход ~90%), 1,2 *кг/час* фенола и весьма незначительное кол-во других побочных продуктов. Приведены 3 схемы установки. Я. Кантор

58357 П. **Новые феноловые эфиры и тиоэфиры и способы получения их** (Nouveaux éthers et thioéthers phénoliques et leurs procédés de préparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1117302, 22.05.56

Соединения общей ф-лы R′YCH₂C=CHCOC(OR)=CHX (I), где R′ — фенил или нафтил, которые могут быть замещены группами CH_3, C_2H_5, OCH_3, OC_2H_5, NO_2 или галоидами, R — алкил с 1—4 атомами C, X — O или NR″ (R″ — H, CH_3 или C_2H_5), а Y — O или S, получают действием соединений общей ф-лы R′YH на соединения общей ф-лы ZCH_2C=CHCOC(OR) = HCX, где Z — галоид, OSO_3H или SO_3H, а R′, R, X и Y имеют вышеуказанные значения. I можно также получать алкилированием соединений общей ф-лы R′YCH₂C=CHCOC(OH)=CHX известными способами, превращением I, где X = O, в I, где X-NR″, действием NH_3 или амина, или алкилированием I, где X-NH. Р-р 17,4 *г* 2-хлорметил-5-метоксипирона-4 в 150 *мл* C_2H_5OH смешивают с р-ром 13,1 *г* *п*-хлорпенола в 47,6 *мл* 18%-ного C_2H_5OK и кипятят при энергичном перемешивании 2 часа, отфильтровывают KCl и после концентрирования и охлаждения фильтрата получают 12,1 *г* 2-(4′-хлорфеноксиметил)-5-метоксипирона-4, т. пл. 128° (из 60%-ного сп.). Описано также получение этого продукта другими методами, а также получение следующих 5-метоксипиронов-4 (приведены т. пл. в °): 2-(2′,4′-дихлорфеноксиметил), 128, 2-(2′,4′,6′-трихлорфеноксиметил)-, 144, 2-(2′-метил-6′-хлорфеноксиметил)-,74, 2-(2′метил-4′-хлорфеноксиметил)-,113,5, 2-пентахлорфеноксиметил-, 176—178, 2-(4′-хлорфенилмеркаптометил)-,101 и 5-метоксипиридонов-4: 2-(4′-хлорфеноксиметил)-,188, хлоргидрат т. пл. 191—193°, 2-(2′-метил-6′-хлорфеноксиметил)-, 156—157, 2-(2′-метил-4′-хлорфеноксиметил)-, 193,5—195 и 2-пентахлорфеноксиметил-,176. I применяют как ростовые в-ва. Я. Кантор

58358 П. **Разделение продуктов присоединения фосфориламида и бензолдикарбоновых кислот. Мак-Киннис** (Separation of phosphoryl amide adducts of benzene dicarboxylic acids. McKinnis Art. C.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2760974, 28.08.56

Смесь терефталевой (I) и изофталевой (II) к-т разделяют обработкой ее гексаалкилфосфориламидом, который с I образует твердый, а с II — жидкий продукт присоединения. Полученные комплексы, образующиеся за счет водородной связи типа $(R_2N)_3P$=O...HA (A — остаток амина, спирта или к-ты), разделяют и разлагают метанолом (с I) или водой (с II), которые вытесняют из комплексов I и II. Комплексы образуются со всеми H-содержащими в-вами, водород которых способен вступать в водородную связь. Гексаалкилфосфориламиды получают взаимодействием POX_3 (X — галоид) с диалкиламинами. Газообразный $(CH_3)_2NH$ пропускают в 154 вес. ч. $POCl_3$ со скоростью 45 *л/час* в течение 3 час. до прекращения поглощения амина. В течение первых 2 час. т-ра поднимается с 20 до 170° и затем поддерживается при 170° нагреванием на масляной бане. Гексаметилфосфориламид (III) выделяют перегонкой, т. кип. 69—71°/1 *мм*, d^{20} 1,03, η^{25} 3,4 *спуаз*. К 358 *г* нагретого до 150° III прибавляют при перемешивании (нагревание продолжают) 166 *г* I, нагревают при 150° еще несколько минут и охлаждают. Образовавшуюся кристаллич. массу перекристаллизовывают из кипящего ацетона, фильтруют, промывают холодным ацетоном и сушат в токе воздуха. Получают продукт присоединения ф-лы *п*-$C_6H_4COOH \cdot O=P(N(CH_3)_2)_3$, т. пл. 128°. Аналогично из II при 50° получают соответствующий продукт присоединения, т. пл. 52°. Описано получение продуктов присоединения III и гидрохинона (в C_6H_6), т. пл. 152°, III и этиленгликоля, т. пл. —20°, III и бензойной к-ты, т. пл. 10°, III и бензидина, т. пл. 132°, III и анилина, т. пл. < 0°. Приведены технологич. схема и подробное описание процесса разделения смесей I и II, причем I выделяют из продукта присоединения вытеснением метанолом, а II — водой. Л. Макарова

58359 П. **Способ получения терефталевой кислоты. Шенк, Шиллер** (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure. Schenk Walter, Schiller Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 960986, 28.03.57

Терефталевую к-ту (I) получают нагреванием солей карбоновых к-т бензольного ряда (бензойной, фталевой, гемимеллитовой, тримезиновой и других бензолполикарбоновых) при т-ре > 300° в атмосфере CO_2 при давл. 20—50 *ат* в присутствии катализаторов. Р-р, полученный после выделения I подкислением бензолкарбоновой к-той, упаривают и остаток снова подвергают термич. обработке. 255 ч. дикалийфталата (II) нагревают 3 часа при 405° и давл. CO_2 20 *ат*, в присутствии 4—5 ч. катализатора CdO, растворяют в 500 ч. воды, нагревают при перемешивании до 60°, отфильтровывают нерастворившийся катализатор, к горячему фильтрату добавляют при перемешивании р-р 220 ч. ангидрида фталевой к-ты (III) в 1400 ч. воды, выпавший осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, высушивают, получают 165 ч. чистой I. Фильтрат упаривают в вакууме и остаток подвергают снова термич. обработке. 363 ч. продукта р-ции, полученного при термич. обработке 380 ч. II при 405° и давл. CO_2 30 *ат* в присутствии 1% CdO, растворяют в 900 ч. воды, отделяют нерастворившийся катализатор, р-р обрабатывают активированным углем, фильтруют, полученный фильтрат обрабатывают в автоклаве при т-ре кипения 222 ч. III при давл. CO_2 15 *ат*, осадок отделяют центрифугированием, промывают, высушивают и получают 230 ч. I. Из фильтрата после упаривания получают 358 ч. осадка, состоящего главным образом из II и незначительного кол-ва C_6H_5COOK, который снова подвергают термич. обработке. Приведено еще несколько аналогичных примеров. Л. Волкова

58360. П. **Получение замещенных кислот. Франк, Либрик** (Préparation d'acides substitués. Frank Charles E., Leebrick John R.) [National Distillers Products Corp.]. Франц. пат. 1116819, 14.11.56

Ароматические винильные соединения (I) (стирол и его производные, замещ. в ядре алкилами с 1—4 атомами C) обрабатывают при т-ре от —25 до —60° тонкоизмельченным металлич. Na или K, в среде алифатич. моноэфира с CH_3O-группой, в котором отношение O : C ⩾ 1 : 4 или (и) полиэфира, производного алифатич. полиалкоголя, у которого все HO-группы алкилированы, в присутствии 0,1—10% (от веса I) ароматич. полициклич. углеводорода (который может оказывать и каталитич. действие). Образующееся диметаллич. производное димера I немедленно карбоксилируют с CO_2 при т-ре между —25 и —60°. К ~ 360 вес. ч. диэтилового эфира этиленгликоля (II) и 2 вес. ч. *о*-дифенилбензола в атмосфере N_2 добавляют дисперсию 12,2 вес. ч. металлич. Na (со средней величиной частиц 20 μ) в ~ 50 вес. ч. (*н*-$C_4H_9)_2O$, охлаждают смесь до —60°, медленно добавляют в течение 4 час. при энергичном перемешивании ~ 26 вес. ч. стирола

в смеси с ~180 вес. ч. II, после чего, не прекращая перемешивания, выливают содержимое реактора на избыток дробленого твердого CO_2 и по улетучивании непрореагировавшего CO_2 добавляют ~ 200 вес. ч. воды, отделяют от водн. слоя слой органич. р-рителя, промывают его несколько раз р-ром Na_2CO_3, промывные воды вместе с водн. слоем подкисляют конц. HCl до pH ~5, осадок α,α′-дифениладипиновой к-ты (III) промывают небольшими кол-вами смеси C_6H_6 + + C_2H_5OH (6 : 1) и получают чистую III в виде белого порошка с кислотным числом (КЧ) 150, выход 36%. Такие же результаты получены в случае димеризации и карбоксилирования при —25°. Концентрированием р-ра ~9,5 вес. ч. III в кипящей смеси C_6H_6+ +C_2H_5OH (11 : 1) до 85% первоначального объема и перекристаллизацией выпавших шести фракций 260° (из лед. CH_3COOH) и КЧ 151 и DL-III с т. пл. 208° (попарно) получены кристаллы *мезо*-III с т. пл. 259— (из лед. CH_3COOH и КЧ 151. Описано также получение смеси α′α-ди-(*м*- и *п*-)-толиладипиновых к-т с т. пл. 220—240° и КЧ 167. К-ты применимы в качестве полупродуктов в произ-ве полиэфиров, полиамидов, алкидных смол, пластификаторов и смазочных в-в. Я. Кантор

58361 П. Способ получения сложных эфиров, содержащих простые эфирные или тиоэфирные группы. Гюндель (Verfahren zur Herstellung von Äther- bzw. Thioäthergruppen enthaltenden Estern. Gündel Wolfgang) [Henkel und Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 961621, 11.04.57

Вещества ф-лы *o*-$ROOCC_6H_4CH_2XR$ (I), где X — O или S, а R — замещ., алифатич., ароматич., аралифатич. или гетероциклич. остатки, получают этерификацией соответствующих производных C_6H_5COOH. I — хорошие пластификаторы, мягчители, желатинизаторы и среды для набухания при получении пластмасс из виниловых полимеров, полиэфиров, полиамидов, простых и сложных эфиров целлюлозы и из хлоркаучуков. I применяют также в качестве добавок к смазочным маслам и для фиксации запахов душистых в-в. Смесь 242 *г* 2-(2′-крезоксиметил)-бензойной к-ты, 195 *г* 2-этилгексанола и 40 *г* ксилола нагревают в аппарате для этерификации при 180—195° до прекращения выделения воды. Остаток обрабатывают 2%-ным р-ром NaOH и перегоняют. Получают 317 *г* I, X — O, R — 2-этилгексил, R′ — *o*-$CH_3C_6H_4$, т. кип. 221—224°/1 *мм*. Аналогично получают (указаны X, R, R′ и т-ра кипения в °С/*мм* рт. ст.): O, *н*-C_8H_{17}, $(CH_3)_2C_6H_3$, 233—248/1; O, $C_4H_9OCH_2CH_2$, $(CH_3)_2C_6H_3$, 224—244/1; O, $C_6H_5CH_2$, *n*-$CH_3C_6H_4$, 248—253/1; S, C_8H_{17}, C_6H_5, —; O, C_6H_5, C_6H_5, — (т. пл. 69° из петр. эф.); O, O—CH_2—

—CH—CH_2 (II), C_6H_5, 194—197/0,8 (т. пл. 48°, выход 88,5%); O, II, CH_2=CH—CH_2, 152—153/1. М. Каплун

58362 П. Стабилизованные ароматические амины. Линч (Stabilized aromatic amines. Linch Adrian L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2757197, 31.07.56

Для стабилизации в течение длительного времени ароматич. аминов (I), содержащих в ядре NH_2, алкил- или алкокси-группы (с 1—3 атомами C), применяют ароматич. меркаптаны R′SH (II), где R′ — меркаптонафтил, C_6H_5, алкил- или диалкилфенил, моно- или дикарбоалкоксифенил, в кол-вах 0,01—0,5% от I. II ингибируют окисление I, уменьшают загрязнение I продуктами окисления и снимают синергетич. действие этих продуктов в последующих хим. превращениях I. Описана методика испытания противоокислительного действия II на I. Степень окисления I измеряют колориметрированием. Принимают, что уменьшение общей прозрачности I на 75, в синей области на 20, в зеленой на 60 и в красной на 95% делает их непригодными для применения. Время в днях, необходимое для достижения указанной степени уменьшения прозрачности, называют индексом окисления (ИО). Противоокислительный индекс (ПИ) получают при вычитании ИО нестабилизованного I из ИО стабилизованного I. 0,15 *г* 2-меркаптометилбензоата (III) прибавляют при перемешивании и т-ре 98—100° к 50 *г* перегнанного 2,4-толуилендиамина (т. кип. 141—142°/2—3 *мм*). Получают продукт с ПИ 880. Приведены ПИ III, обработанного другими II, а также ПИ стабилизованных *м*-фенилендиамина, *o*- и *n*-анизида, 2-метокси-5-метиланилина, анилина, *o*- и *n*-толуидинов, 3-хлор-4-аминотолуола и ксилидинов. М. Каплун

58363 П. Способ получения ароматических *o*-оксидиазосоединений и полученные продукты (Procédé de préparation de composés *o*-hydroxy-diaziques aromatiques et produits obtenus) [J. R. Geigy (Soc. An.)]. Франц. пат. 1115924, 2.05.56

Ароматические *o*-оксидиазосоединения получают прибавлением стабилизирующего средства к подкисленному минер. к-той р-ру диазосоединения общей ф-лы $N_2C_6H_3RR'$ (I) (R и R[1] — отрицательные *o*- и *n*-заместители, например NO_2 и SO_2X (X — алкил или CH_2Cl), причем бензольное ядро может содержать другие заместители или являться частью системы конденсированных ядер) и последующей нейтр-цией минер. к-ты до величины pH, при которой происходит замена R на оксигруппу. В качестве стабилизаторов применяют ароматические сульфокислоты или их соли, 21,6 ч. 4-метилсульфонил-2-нитроанилина размешивают при 20° в нитрозилсерной к-те (из 70 ч. H_2SO_4 и 8 ч. $NaNO_2$) до окончания диазотирования, выливают при 0° в смесь 200 ч. воды со льдом, прибавляют горячий р-р 14,4 ч. Na-соли 2,7-нафталиндисульфокислоты, при 0° и хорошем размешивании нейтрализуют с прибавлением льда 30%-ным р-ром NaOH до появления слабой, остающейся в течение 5 мин., окраски бумажки яркого желтого и отфильтровывают 4-метилсульфонилбензолдиазоокись-1,2. Приведены аналогичные примеры получения диазоокисей из 23 ч. 4-этилсульфонил-2-нитроанилина и 20,8 ч. 2-нафталинсульфокислоты (II) и из 18,3 ч. 2,4-динитроанилина и 20,8 ч. II. При применении указанного способа выходы и качество получаемых диазоокисей значительно улучшаются. В. Уфимцев

58364 П. Способ выделения 2,6-динитротолуола из смеси с 2,4-динитротолуолом. Баумгартнер, Моне (Process for the separation of 2,6-dinitrotoluene from its admixture with 2,4-dinitrotoluene. Baumgartner Walter E., Monet Gilbert P.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2765348, 2.10.56

Отделение 2,6-динитротолуола (I) от 2,4-динитротолуола (II) и примесей (в кол-ве ⩽ 25 вес.%), обычно образующихся при нитровании толуола, достигается прибавлением к смеси (с соотношением II : I 0,75 : 1 — 1,2 : 1) ароматич. амина в кол-ве 0,3—0,8 вес. ч. на 1 ч. исходной смеси, охлаждением < 0° до кристаллизации I, но выше т-ры затвердевания смеси, и отфильтровыванием выделяющегося I. Последующим подкислением р-ра можно выделить чистый II. 1241 ч. $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 2000 ч. смеси, содержащей 47% I, 40% II и 13% примесей, при перемешивании медленно охлаждают до —10°, и выделившиеся в интервале от —10 до —9° кристаллы промывают на фильтре HCl (1 : 1). Выход I 53%, чистота 97% (по ИК-спектру). Приведены результаты выделения I из смесей различного состава при т-рах кристаллизации от —1 до —30°, с выходами 12—38% и чистотой 56—98%. А. Дулов

58365 П. Способ получения изоцианатов. Бек (Procédé de préparation d'isocyanates. Beck Theodore

Richard) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1112607, 16.03.56

Амин (I) и 70—110%-ный избыток $COCl_2$ (II) последовательно вводят в инертный р-ритель (ИР), движущийся в турбулентном состоянии через трубчатый реактор (ТР) с т-рой выше т-ры разложения соответствующего карбамилхлорида, затем избыточный II и образовавшийся HCl (газ) удаляют из реакционной смеси в спец. резервуаре (СР) путем снижения давления до атмосферного, а изоцианат (III) выделяют из р-ра отгонкой ИР; до поступления в СР реакционная смесь проходит через подогреватель и клапан для снижения давления. В непрерывном процессе р-р III можно частично рециркулировать из СР и ТР одновременно со свежими кол-вами ИР, II и р-ра I в ИР до получения определенной конц-ии III и ИР (не более 15% III, во избежание р-ции его с I). Конц-ия I в ИР должна быть в пределах 5—30%; при конц-иях >30% имеет место частичное смолообразование. В качестве ИР применимы C_6H_5Cl, *n*- и *o*-$C_6H_4Cl_2$ (IV), *o*-, *м*- и *n*-$C_6H_3Cl_3$, соответствующие толуолы и ксилолы, хлорэтилбензол, монохлордифенил, α- и β-нафтилхлориды. Приведены результаты опытов на установке с вертикальным ТР диам. 25 *мм*, в который ИР поступает снизу через центробежный насос (ЦН). Для начала процесса в СР загружали некоторое кол-во IV, который через рециркуляционную трубу с помощью ЦН пропускали через ТР, в который последовательно поступали II и I (р-р *м*-толуилендиамина в IV). При первоначальной загрузке IV в размере 25 *кг*, 8%-ной конц-ии I и IV, т-ре р-ра I 110°, скорости поступления II и I в ТР соответственно 4,54 и 1,43 *кг/час*, производительности ЦН 30,24 *л/мин*, линейной скорости смеси 0,9 *м/сек*, т-ре ТР и СР 165°, давл. 0,56 *ати* в ТР и атмосферном в СР, избытке II в 96% и продолжительности операции 3 часа, выход толуилендиизоцианата-2,4 90,5% (от веса III). С такими же выходами получены метилен-*бис*-(4-фенилизоцианат) и дифенилдиизоцианат-4,4′. В статье приведена схема непрерывнодействующей установки. Я. К.

58366 П. Способ получения замещенных *бис*-(изоцианатофенил)-мочевины. Пелли (Process for the preparation of substituted di (isocyanatophenyl) ureas. Pelly Ralph L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2757184, 31.07.56

Соединения ф-лы (I), являющиеся кристаллическими, а потому мало токсичными в сравнении с жидкими полиизоцианатами, в-вами применяющиеся для получения полимеров, готовят действием теоретич. кол-ва воды на соответствующие диизоцианаты. К р-ру 34,8 ч. 2,4-толуилендиизоцианата в 90 ч. этилацетата приливают

$$OC{=}N{-}C_6H_3(R){-}NH{-}CO{-}NH{-}C_6H_3(R){-}N{=}CO \quad \text{I}$$

при перемешивании и охлаждении до 20—25° в условиях, исключающих доступ влаги, 1,8 ч. воды. Начинается выделение газа и выпадение осадка. Р-р перемешивают 18 час. при 20—25°, кристаллич. осадок отфильтровывают, промывают 90 ч. этилацетата и сушат в вакууме при 65° в течение 3—4 час. Получен I, где R — H, выход 76%, т. пл. 176—179° (при скорости нагревания 5 град/мин). Описано получение I, где R — H, в эфире с выходом 75%. К р-ру 7,26 ч. 1-метокси-2,4-фенилендиизоцианата в 79 ч. ацетона приливают в течение 15 мин. 0,344 ч. воды, поддерживая охлаждением т-ру 20—25°. Начинается выделение CO_2. Перемешивание продолжают в течение ночи, осадок отфильтровывают, промывают 25 ч. ацетона и сушат в вакууме при 50°. Получают 1,8 ч. I, где R — CH_3O, т. пл. 241—245°. Аналогично, но в эфире, получают I, где R — Cl. Л. Макарова

58367 П. Получение *изо*- и терефталонитрилов. Толенд, Фуллер (Preparation of isophthalonitriles and terephthalonitriles. Toland William G., Fuller Joseph A.) [California Research Corp.]. Пат. США 2773891, 11.12.56

Струю NH_3 и измельченных *изо*- или (и) терефталевой к-ты или их NH_4-соли (предпочтительно), моно- или диамидов, в соотношении 5—15 эквивалентов (Э) NH_3 на 1 Э твердого компонента, пропускают при ~400° и с объемной скоростью ~5 *г/час* на 1 *мл* катализатора через реактор с неподвижным или находящимся в псевдоожиженном и турбулентном состоянии катализатором дегидратации. Приведена схема установки. Через катализатор (100 *мл* нагретой до 400° активированной Al_2O_3, сверху покрытой 7 *мл* шариков из нержавеющей стали диам. ~4,7 *мм* для ускорения теплопередачи к поступающей смеси) пропускали 4,5 *г/мин* NH_3 и 3,3 *г/мин* измельченной NH_4-соли изофталевой к-ты, которую вводили (из бункера через винтовой транспортер) в струю NH_3 у самого входа в реактор. Из 33 *г* введенной соли получено 20,2 *г* (96 мол.%) бесцветного сырого изофталонитрила с кислотным числом 0, числом омыления 66,2 и т. пл. 151—151,4° (т. пл. чистого нитрила 161°). Аналогично, с выходом 97 мол.% получен терефталонитрил с кислотным числом 0, числом омыления 64,2 и т. пл. 220—225° (т. пл. чистого продукта 222°). Продукты применяют в качестве пестицидов, пластификаторов, модификаторов алкидных смол, а также в качестве полупродуктов в произ-ве аминов, к-т, амидов, N-содержащих красителей и прядомых линейных высокополимеров. Я. Кантор

58368 П. Способ получения совершенно чистого алкиларилсульфоната (Verfahren zur Herstellung rein weißer Alkylarylsulfonate) [Ruhrchemie A.-G.]. Австр. пат. 174604, 25.04.53

Фракции алифатич. или смешанных алифатически-нафтеновых углеводородов, содержащие одинаковое число атомов C, хлорируют, из продуктов хлорирования отделяют чистые моноалкилхлориды, которые в присутствии $AlCl_3$ и комплекса $AlCl_3$ с маслом взаимодействуют по Фриделю — Крафтсу с ароматич. углеводородами (I), минимум в две, лучше в 3 ступени так, чтобы в конечном продукте не оставалось не прореагировавшего алкилхлорида; алкилированную смесь после отделения комплекса еще раз обрабатывают твердым $AlCl_3$. При 3-ступенчатом проведении р-ции целесообразно чистые моноалкилхлориды при т-ре < 30° смешать с I с таким расчетом, чтобы на 1 моль алкилмонохлорида приходилось 4—10 молей I; в первой ступени расход $AlCl_3$ составляет < 5%, во второй ступени 3—6% и в третьей 2—5%. После каждой ступени образующийся комплекс отделяется. Из продуктов р-ции отгоняют моноалкилароматич. углеводороды. Пример. Фракцию C_{12}, выделенную из нефти и освобожденную от I, хлорируют и выделяют чистый C_{12}-монохлорид. 250 *г* полученного продукта перемешивают 4 часа с 760 *г* C_6H_6 и 25 *г* $AlCl_3$. Затем 900 *г* верхнего слоя, отделенного от 90 *г* комплекса, вновь перемешивают 3 часа при 20° с 7,5 *г* $AlCl_3$, после чего отделяют 28 *г* комплекса. При дальнейшей обработке получают 135 *г* C_{12}-моноалкилбензола, 72 *г* C_{12}-углеводорода и 13 *г* высококипящих продуктов. C_{12}-моноалкилбензол при сульфировании дает совершенно чистый продукт. Б. Энглин

58369 П. Производство нафталина. Кунрадт, Роп (Production of naphthalene. Coonradt Harry L., Rope Barton W.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2750432, 12.06.56

Непрерывный способ получения нафталина (I) состоит в деметилировании метилнафталинов (II) (преимущественно моно-) над алюмосиликатным ката-

лизатором, содержащим 5—20 вес.% Al_2O_3, в присутствии H_2 (мол. отношение $H_2 : II = 6 : 1$) при времени контактирования 1—20 сек., т-ре 480—600° и нормальном давлении. Выходы I 7—34% (на вошедший в р-цию II). Описаны результаты 48 опытов по получению I из 1- и 2-метилнафталинов при различных условиях, в частности с заменой H_2 на N_2, C_6H_6, циклогексан и метилциклогексан, в отсутствие H_2 или под давлением H_2 до 40 *атм*. А. Дулов

58370 П. Каталитическое окисление полиядерных углеводородов. Уэст (Catalytic oxidation of polynuclear hydrocarbons. West Herbert J.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2769018, 30.10.56

Антрахинон (I) получают окислением антрацена (II) O_2 воздуха в паровой фазе в присутствии 10% V_2O_5 на силикагеле. В состав катализатора входят также сульфаты, карбонаты или хлориды щел. металлов и в качестве промоторов небольшие кол-ва (0,05—5% от веса V_2O_5) окислов Ag, Fe, Zr, Mo и Ce (или их смеси). Вместо силикагеля можно применять и другие материалы. Процесс не осложняется воспламенением или взрывом и дает I высокой степени чистоты, пригодный для синтеза красителей. Приведены методики получения различных катализаторов. Трубку диам. 20 *мм* и длиной 152 *см* заполняют катализатором, состоящим из 42,6% SiO_2, 10,2% V_2O_5, 46,7% $K_2S_2O_7$ и ZrO_2. Через этот слой пропускают смесь II с воздухом (2 мол.% II) при 350° с линейной скоростью 30,5 *см/сек* (время контакта 5 сек.). Получают смесь I (68%), фталевого ангидрида (23%) и CO с CO_2 (9%). Сырой продукт промывают горячей водой, высушивают при 125° и получают I, т. пл. 284,62°. Степень чистоты 99,9%. Приведены результаты опытов в других условиях и с другими катализаторами. М. Каплун

58371 П. Получение капролактама. Донарума, Ингленд (Production of caprolactam. Donaruma Lorraine Guy, England David C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2769807, 6.11.56

Лактамы получают при взаимодействии водн. р-ра щел. металлич. или аммонийной соли нитроциклоалкана с р-ром первичного нитроалкана в H_2SO_4. К нагретой до 120—125° смеси 20 ч. нитрометана и 190 ч. 95%-ной H_2SO_4 прибавляли р-р 13 ч. нитроциклогексана и 4 ч. NaOH в 75 ч. воды с такой скоростью, чтобы т-ра была 120—125°. Смесь нейтрализовали, экстрагировали $CHCl_3$ и из экстракта перегонкой выделяли капролактам, выход 73%. Исследована зависимость выхода капролактама от кол-в исходных в-в. Аналогично из нитроциклопентана получили δ-валеролактам, выход 46,5%. Приведены еще 3 примера получения капролактама. З. Нудельман

58372 П. Циклические карбаматы и способ их получения. Дрексель (Cyclic carbamates and method for their preparation. Drechsel Erhart K.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2744897, 8.05.56

Вещества ф-лы $O-(CH_2)_n-NH-CO$ (I) (циклич.), где n — 3, или 4, получают при бекмановской перегруппировке оксимов ф-лы $O-(CH_2)_n-C{=}NOH$ (II) (циклич.) и при р-циях аминоспиртов $H_2N-(CH_2)_nOH$ с диалкилкарбонатами с последующей циклизацией. К 118 ч. $(C_2H_5O)_2CO$ прибавляют при 25° и при перемешивании 75 ч. γ-аминопропанола. Перемешивают при 25—30° еще 16 час. К гомог. р-ру прибавляют 0,5 ч. металлич. Na и отгоняют из смеси образующийся спирт, в конце в вакууме. Остаток перегоняют в охлаждаемый сухим льдом приемник. Получают 35 ч. I, n — 3, т. кип. 150—155°/1,5—2 *мм*. Остаток в кубе — полимер I. Смесь 12 ч. 85%-ной H_2SO_4 с 10 ч. II (n — 4) осторожно нагревают до появления пузырьков. По прекращении р-ции смесь охлаждают до 0° и прибавляют к ней 24%-ный р-р KOH (т-ра ⩽ 10°). Осадок K_2SO_4 отделяют, промывают его 5 ч. $CHCl_3$, водн. фильтрат экстрагируют 5 раз 10 ч. $CHCl_3$. Соединенные вытяжки промывают 5 ч. воды, отгоняют р-ритель и получают I, n — 4. Аналогично получают I, n — 3. I применяют для пластификации смол и в качестве промежуточного продукта для других синтезов. При нагревании до т-ры 40—200° I (n — 3 или 4, но не 2) полимеризуется с образованием полимеров, с мол. в. 10 000—100 000, из которых могут быть приготовлены нити и волокна. Полимеризация ускоряется в присутствии следов первичных спиртов или воды, щел. карбонатов и катализаторов Фриделя и Крафтса. Твердые полимеры I применяют для покрытий, литья, в качестве адгезивов, для обработки тканей, бумаги и для других целей. Низкомолекулярные полимеры I (димеры — гексамеры) и их смеси применяют для пластификации альдегидомочевинных, меламиновых и других смол. М. Каплун

58373 П. Получение пиридиновых оснований и соответствующих катализаторов. Янг (Production of pyridine bases and catalyst therefor. Young Frank G.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2741618, 10.04.56

Пиридиновые основания получают при р-ции в паровой фазе соответствующих 2-алкокси-3,4-дигидро-2Н-пиранов (I) общей ф-лы $OCHOR^1CHR^2CHR^3CR^4{=}CR^5$ (циклич.), где R^1 — C_1—C_3-алкил или C_1—C_3-алкоксиэтил, а R^2—R^5 — атомы H или C_1—C_3-алкилы, с NH_3 и H_2 в присутствии паров воды над катализатором, содержащим 0,5—6 вес.% восстановленной Cu, 0,1 — ⩾ 2 вес.% Cr (в виде окиси), остальное — не содержащая щелочей активированная Al_2O_3; соотношение Cr/Cu = 0,04—0,4. Продолжительность службы катализатора повышается в присутствии 0,05 — ⩾ 0,1 вес.% Na_2SO_4 или K_2SO_4; при отношении $Na_2SO_4(K_2SO_4)/Cu \leqslant 0,2$. Р-р 76 ч. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 6,2 ч. $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и 0,37 ч. Na_2SO_4 в 200 ч. воды выливали на 400 ч. γ-Al_2O_3, просеянной через сито 4 меш. и не проходящей через сито 8 меш., смесь выпаривали с перемешиванием досуха, сухой продукт нагревали до 500° в струе воздуха для перевода нитратов в окиси, и после охлаждения катализатор загружали в железный трубчатый реактор с внутренним диам. 50 *мм*. После вытеснения воздуха из реактора катализатор нагревали до 200—350°, пропуская через него струю H_2 в течение нескольких часов. Через реактор, содержавший 500 *мл* полученного катализатора, пропускали в течение 15,25 час. при 275° одновременно 883 *мл* 2-этокси-3,4-дигидро-2Н-пирана со скоростью 65 *мл/час*, 1914 *мл* воды со скоростью 125 *мл/час*, 865 *л* (600 *г*) NH_3 со скоростью 57 *л/час* и H_2 со скоростью 50 *л/час* (~ 4 *г/час*), причем каждую из жидкостей испаряли отдельно и пары их смешивали до приведения в соприкосновение с катализатором. Покидающие реактор пары конденсировали при ~ 30°. После обезвоживания и перегонки конденсата получено 440 *г* C_5H_5N высокой чистоты. Из соответствующих I получены также β- (пикрат, т. пл. 149°) и γ-пиколин, β-коллидин (т. кип. 89,5°/23 *мм*; пикрат, т. пл. 149—150°); 3-этил-4-*н*-пропилпиридин (т. кип. 224—226°); β,γ-лутидин (3,4-диметилпиридин; пикрат, т. пл. 163°) и 2-метил-4-пропилпиридин (т. кип. 194—194,5°/742 *мм*, d_{20}^{20} 0,911, $n^{30,3}D$ 1,4906). Я. Кантор

58374 П. Производство алкенилпиридинов. Мейхан (Production of alkenyl pyridines. Mahan John E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2769811, 6.11.56

Алкенилпиридины получают дегидрированием алкил-

пиридинов (I) в присутствии Fe_2O_3-катализатора, промотированного окислами Al, Cr или Th (0,5—15% от веса Fe_2O_3) и окисями, гидроокисями или карбонатами Na, Li и K (0,5—15% от веса Fe_2O_3), при т-рах 538—704°. Р-ция идет в присутствии инертного разбавителя (H_2, CH_4, N_2, CO_2 или пар). Аналогично дегидрируют алкилхинолины с алкильными группами в пиридиновом ядре. Приведены способы приготовления катализатора. Смесь 2-метил-5-этилпиридина (II) с нагретым до 204—315° паром (1 : 4,98, по весу) доводят до т-ры 610—616° и пропускают со скоростью 651 *мл/час* (в пересчете на жидкий II) через 447 *г* (350 *мл*) катализатора, содержащего 93% Fe_2O_3, 5% Cr_2O_3 и 2% KOH. Время контакта 0,0066 сек. Получают 2-метил-5-винилпиридин. Выход 78,22 мол.%. Приведены результаты еще двух серий опытов. М. Каплун

58375 П. **N-окиси винилпиридина и способ их получения.** Сайлак (Vinylpyridine-*n*-oxides and process of making them. Cislak Francis E.) [Reilly Tar and Chemical Corp.]. Пат. США 2749349, 5.06.56

I

N-окиси винилпиридина общей ф-лы (I) (R—H или низший алкил), в частности N-окиси 2-винилпиридина (II), 2-винил-5-этилпиридина (III), 4-винилпиридина (IV) и 3-винилпиридина (V), получают пропусканием N-окиси пиридинэтанола-2 над NaOH при т-ре > 150°. I применяют для получения эластомеров полимеризацией как таковых или совместно с другими мономерами, напр. стиролом, акрилонитрилом, бутадиеном, изопреном и т. п. В качестве катализаторов при получении I можно применять гидроокиси щел. металлов, $ZnCl_2$, Al_2O_3, алюмосиликаты и т. п. N-окись пиридинэтанол (VI) растворяют в 1—3 ч. воды, нагретой до 100°, и этот р-р вводят в 50—80%-ный водн. NaOH при 150—200° под частичным вакуумом. Пары II, воды и неизмененного VI конденсируют, из конденсата выделяют II, т. кип. > 100°/5 *мм*. Аналогично получают III, IV и V. Для сополимеризации эмульсию 25 ч. II, 25 ч. стирола, 100—150 ч. 10%-ного р-ра олеата Na и 1 ч. перекиси бензоила размешивают 16—30 час. I используют также для получения производных пиридина, напр. II реагирует с хлоргидратом пиридина, образуя хлоргидрат пиридилэтил-N-оксидпиридиния; с спиртами можно получить N-окиси пиридилэтиловых эфиров, с аминами N-окиси пиридилэтиламинов, с меркаптанами N-окиси пиридилэтилсульфидов. Н. Эвергетова

58376 П. **Способ получения диалкил-(3-индолилметил)-малонатов.** Галловей (Process for making dialkyl (3-indolyl-methyl) malonates. Galloway Ethan C.) [The Dow-Chemical Co.]. Пат. США 2769814, 6.11.56

При р-циях 3-диалкиламинометилиндолов с алкоксимагниймалоновым эфирами при 110—225° в инертных р-рителях получают диалкил-3-индолилметилмалонаты. Образующиеся при р-ции диалкиламины отдувают инертным газом (N_2, He или CH_4). 20 *г* малонового эфира (I), 300 *мл* C_6H_5Cl, 20 *мл* абс. спирта и 21,4 *г* Mg перемешивают в атмосфере N_2 при 60—65°, останавливают мешалку, прибавляют к смеси 1 *мл* CCl_4 и после начала р-ции вновь включают мешалку (т-ра 60—70°). В течение 1—2 час. в смесь вводят 50 *мл* абс. спирта и 120,8 *г* I (т-ра 60—70°), после чего прибавляют 30 *мл* спирта и т-ру поднимают до 75—80°. По окончании р-ции смесь охлаждают, декантируют и получают р-р $C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)$ (II). 60 *г* этого р-ра (0,111 моля II) обрабатывают при перемешивании 0,094 молями 3-диметиламинометилиндола. Смесь перемешивают при 130—135° и продувают N_2 в течение 4,5 час. Образующийся диметиламин (выход 92%) поглощают HCl-кислотой. Реакционную массу охлаждают до 0°, промывают ее 28 *мл* 26%-ной HCl-к-ты и затем 40 *мл* 24%-ного водн. р-ра NaCl. C_6H_5Cl отгоняют на водяной бане в вакууме и получают 26,2 *г* диэтил-(3-индолилметил)-малоната, т. пл. 51—57°. М. Каплун

58377 П. **Способ получения оксазолидонов.** Белл, Малкемус (Process of preparing oxazolidones. Bell John Barr, Jr, Malkemus John David) [Jefferson Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2755286, 17.07.56

2-Оксазолидоны (I) получают перегонкой с обратным холодильником N-(2-оксиалкил)-2-оксиалкилкарбаматов (II) в вакууме. При этом происходит циклизация с отщеплением гликоля HO—CHR—CHR—NR′-COOCHRCHROH → HOCHR—CHROH + OCHRCHRNR′C==O, где R — H или алкил (предпочтительно метил или этил), а R′ — H, алкил, содержащий 1—20 атомов C, или оксиалкил, содержащий 2—8 атомов C. Р-цию можно вести при обычном давлении с азеотропной отгонкой гликоля. II получают р-цией 2-оксиалкиламина (моно- и диэтаноламин, изопропаноламин, N-метилмоноэтаноламин и т. п.) с алкиленкарбонатом (этилен-, пропилен-, 1,2-бутилен- или 2,3-бутиленкарбонатом). Пример. 200 *г* N-(2-оксиэтил)-2-оксиэтилкарбамата перегоняют в течение часа при 3 *мм* рт. ст. при т-ре бани 130—164°, возвращая часть конденсата в колбу. Собрав 190 *г* дистиллята (перегоняется в пределах 79—148°), возвращают его в колбу и снова перегоняют в течение часа при 1 *мм* рт. ст. и т-ре 62—150° (т-ра бани 70—165°). Получают 197 *г* дистиллята, при охлаждении которого до 0° выпадают кристаллы I, выход 82,2%, т. пл. 87—88° (из хлф.). Приведено еще 7 примеров получения I, в том числе с применением K_2CO_3 в качестве катализатора, а также с отгонкой гликоля в азеотропе с толуолом. Н. Дабагов

58378 П. **Способ получения оксазол-2-тионов.** Гомпер (Verfahren zur Herstellung von Oxazolthionen-(2). Gompper Rudolf) [Dr. Hellmut Bredereck.]. Пат. ФРГ 1001989, 11.07.57

Вещества ф-лы S=C—NR″—CR=CR′—O (I), где R, R′ и R″ — алкил, арил или H, получают при р-циях соответствующих производных оксазолона-2 с P_2S_5 и применяют в качестве промежуточных продуктов. 26 *г* бензоина и 57 *г* уретана кипятят 3 часа, охлаждают до 100° и выливают в воду. Осадок кристаллизуют из метанола. Получают 27 *г* 4,5-дифенилоксазолона-2 (II), т. пл. 202°, выход 91%. Аналогично получают 4,5-ди-*н*-пропилоксазолон-2, т. кип. 155—165°/0,01 *мм*, выход 70%. 40 *г* II и 80 *г* P_2S_5 в 700 *мл* ксилола кипятят при перемешивании 12 час. Из ксилольного р-ра извлекают 11 *г* в-ва. Еще 22 *г* в-ва извлекают многократным кипячением осадка с ксилолом. Получают 33 *г* I, R — C_6H_5, R′ — C_6H_5, R″ — H, т. пл. 256° (из CH_3OH), выход 77,5%. Аналогично получают I, *R* — *н*-C_3H_7, R — *н*-C_3H_7, R″ — H, т. кип. 185—190°/0,1 *мм*, выход 62%, и I, R — C_6H_5, R′ — C_6H_5, R″ — C_6H_5, т. пл. 229° (из бутилацетата), выход 90%. М. Каплун

58379 П. **Способ превращения тритионов (1,2-дитиол-5-тионов) с помощью азотосодержащих соединений.** Лютрингхаус, Шмидт (Verfahren zur Umsetzung von Trithionen (1,2-Dithiol-5-thionen) mit Stickstoffverbindungen. Lüttringhaus Arthur, Schmidt Ulrich). Австр. пат. 177780, 10.03.54

Тиониевые соли, напр. сульфометилаты или галоидометилаты «тионов», взаимодействуют с в-вами, имеющими при N два атома H (напр., NH_2OH, амины, ароматич. аминокислоты, гидразины, гидразоны и гидразиды). Конденсация протекает в расплаве или в среде р-рителей (лед. CH_3COOH, C_2H_5COOH, HCOOH,

фенолы, вода с добавкой катализаторов — слабых оснований — пиридина, пиколинов, хинолина, диметиланилина). Анетолтритион — сульфометилат (I) кипятят с $C_6H_5NH_2$ в лед. CH_3COOH. Получают *n*-$CH_3OC_6H_4—C=CH—C(=N—C_6H_5)—S—S$, т. пл. 144°. Аналогично получают: из I и гидроксиламинацетата в C_5H_5N оксим 3-(*n*-метоксифенил)-тритиона, $C_{10}H_9O_2NS_2$, желтые кристаллы, т. пл. 170°; действием $C_6H_5NH—NH_2$ в лед. CH_3COOH — фенилгидразон 3-(*n*-метоксифенил)-тритиона, $C_{16}H_{14}ON_2S_2$, т. пл. 151°, а с $NH_2—NH_2$ — азин 3-(*n*-метоксифенил)-тритиона, т. пл. 254°, $C_{20}H_{16}O_2N_2S_4$. I образует с C_6H_5CHO и р-ром $NH_2 \cdot NH_2$ в лед. CH_3COOH смешанный азин бензальдегида и 3-(*n*-метоксифенил)-тритиона, $C_{17}H_{14}O_2N_2S_2$, т. пл. 143°. С N-метилбензтиазолонгидразоном получают смешанный азин ф-лы *n*- $CH_3O—C_6H_4—C=CH—C(—SS)=N—N=C—N(CH_3)—C_6H_4S$-*o*, т. пл. 177°. С пировиноградной к-той так же получают смешанный азин ее и 3-(*n*-метоксифенил)-тритиона, т. пл. 159°. Бенатритион с 2-аминобензтиазолом в лед. CH_3COOH и C_5H_5N дает $C_{14}H_8N_2S_3$, т. пл. 213°. Описаны также бензоилгидразон $C_{17}H_{14}O_2N_2S_2$, т. пл. 164—165°, и γ-пиридиоилгидразон, $C_{16}H_{13}O_2N_2S_2$, т. пл. 212°, 3-(*n*-метоксифенил)-тритиона. Из I и *n*-аминобензойной к-ты в лед. CH_3COOH получают $C_{17}H_{13}O_3NS_2$, т. пл. 257°. I с *n*-аминодиэтиланилином образует 3-(*n*-метоксифенил)-тритион- *n*- аминодиметиланилинанил, $C_{18}H_{18}OH_2S_2$. Оранжевые кристаллы, т. пл. 176°. Приведены также: 3-фенилтритионсульфоэтилат, 3-(*n*-метоксифенил)-тритионсульфоэтилат, -хлорэтилат, -хлорметилат, -йодметилат, -сульфоэтилэтилат, -алкилтолуолсульфонат, соли 3-(*м*,*n*-диоксифенил)-тритиония, 3-α-тиенилтритиония, 3-фурилтритиония, аллилбензоилтритиония, пропилентритиония, 2,3-диметилтритиония, тетраметилентритиония. Вместо кетонов можно использовать гидразины с реакционной аминогруппой ($CH_3CONHNH_2$, *n*-$NO_2—C_6H_5—NH—NH_2$, 2,4-NO_2, $NO_2—C_6H_5NH—NH_2$, *n*-Br-$C_6H_5—NH—NH$, $C_6H_4CH_2C_6H_5$-$NHNH_2$,2-$C_{10}H_7NHNH_2$, бетаингидразид). И. Плетнева

58380 П. Получение 1,3-*бис*-(арилметил)-2-арилимидазолидиновых соединений. Хед (Preparation of 1,3-bis(arylmethyl)-2-arylimidazolidine compounds. Head James D.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2753355, 3.07.56

Соединения ф-лы $RCH_2—N—CH_2CHR'N(CH_2R)CHR$ (I) и $RCH_2NHCH_2CHR'NHCH_2R$ (II) (R — фенил или замещ. фенил) получают гидрированием смеси диамина ф-лы $H_2NCH_2CHR'NH_2$ и замещ. или незамещ. бензальдегида в мол. соотношении 1 : 3 (получаются I) и гидролизом их с образованием II и бензальдегида. Катализатором гидрирования является Pd/C. Смесь 15,4 *г* этилендиамингидрата (III), 82 *г* *n*-метоксибензальдегида (IV), 140 *мл* этанола и 1 *г* 5%-ного Pd/C гидрируют в течение 3 час. с перемешиванием при 60—75° и давл. H_2 2,1—3 *ат*. В р-цию входит 0,8 *г* H_2. Катализатор отфильтровывают, промывают этанолом, соединенные фильтрат и промывку охлаждают. Выкристаллизовывается 1,3-*бис*-(*n*-метоксибензил)-2-(*n*-метоксифенил)-имидазолидин, выход 69%, т. пл. 74—75° (из сп.). Смесь 30,8 *г* III, 163 г IV, 100 *мл* этанола и 1,5 *г* 5%-ного Pd/C гидрируют в течение 12 час. при перемешивании, т-ре 25—65° и давлении H_2 1,4—3 *ат*. Фильтрат после отделения катализатора подкисляют конц. HCl (к-та) до pH 2, охлаждают, выпавший хлоргидрат отфильтровывают при 10° и промывают этанолом. Кристаллич. хлористоводородную соль растворяют в 2 *л* воды, добавляют 100 *мл* 50%-ного р-ра NaOH, выделившееся масло экстрагируют толуолом и из экстракта перегонкой выделяют N,N′-*бис*-(*n*-метоксибензил)-этилендиамин, выход 53%, т. кип. 204—206°. Аналогично получены 1,3-дибензил-2-фенил-4-метилимидазолидин, т. пл. 82—83°, N,N′-дибензил-1,2-диаминопропан, т. кип. 169—170°/2 *мм*, 1,3-*бис*-(*n*-хлорбензил)-2-(*n*-хлорфенил)-имидазолидин, т. пл. 128—132° и N,N′-дибензилэтилендиамин. З. Нудельман

58381 П. Получение сульфенамидов. Лешин (Preparation of sulfenamides. Leshin Richard) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2772279, 27.11.56

Сульфенамиды получают при р-циях 2-меркаптобензотиазола (I) или 2,2′-*бис*-бензотиазолилдисульфида (II) с аминами ф-лы R—NH—R′, где R и R′ — алкил, аралкил, циклоалкил или гетероциклич. остатки, с органич. гипохлоритами в присутствии акцепторов образующегося HCl. Вместо I и II можно применять другие производные меркаптотиазола и соответствующего дисульфида. 17 *г* I, 60 *г* диизопропиламина в 100 *мл* безводн. метанола постепенно обрабатывают 15 *г* $(CH_3)_3COCl$ (перемешивание, т-ра 40—45°). Смесь нагревают при 50° до полного растворения, охлаждают, разбавляют водой, масло отделяют и кристаллизуют при охлаждении. Получают 25 *г* дипропилсульфенамида, т. пл. 55—57°. Аналогично из II и β,β′-иминодипропилнитрила получают β,β′-дицианодиэтилсульфенамид, т. пл. 107—109°, выход 95,5%. М. Каплун

58382 П. Способ получения гидразидов тиазолкарбоновых кислот и соответствующих гидразонов (Procédé de préparation des hydrazides des acides thiazolcarboxyliques et des hydrazones correspondantes) [Lepetit S. p. A.]. Франц. пат. 1111510, 1.03.56

Гидразиды общей ф-лы $SCR=NCR'=CR^2$, где 2 из радикалов R,R′ и R^2 — атомы H, низшие алкилы, арилы или аралкилы, а 3-й радикал — карбогидразиновая группа, незамещ. или замещ. группой—$CONR^3NR^4R^5$ (I) или —$CONR^3N=CR^4R^5$ (II), где R^3 — H или низший алкил, а R^4 и R^5 в ф-ле I атомы H или одинаковые или различные алкилы, галоидалкилы, арилы или аралкилы, а в ф-ле II еще и карбоксилы (свободные или соли), карбоалкоксилы или карбоалкоксиалкилы, получают нагреванием в отсутствие воды галоидокетона $R'COH=CXR^2$ (таутомерная ф-ла) или альдегида (R′—H) с тиоамидом RC(=NH)SH (таутомерная ф-ла), где X — галоид. В суспензию 26,6 *г* этилового эфира монотиооксаминовой к-ты в 100 *мл* воды вводят 15 *г* 47,5%-ного водн. р-ра NH_2NH_2, нагревают с обратным холодильником 15 мин. (полное растворение), концентрируют до объема 50 *мл*, охлаждают, отделяют масляную фазу, экстрагируют ее несколько раз эфиром и после сушки и отгонки эфира в остатке получают некристаллизующееся даже при долгом стоянии в вакууме масло, представляющее сырой гидразид монотиооксаминовой к-ты; выход 92,5%. 12 *г* гидразида нагревают осторожно на водяной бане с 8 *г* CH_2ClCHO при охлаждении ледяной водой. По окончании бурной р-ции нагревают 30 мин. при 100° и охлаждают; выделяется кристаллизующийся с небольшим кол-вом воды твердый гидразид тиазолкарбоновой-2 к-ты (III); выход 66,5%, т. пл. 175—176°. При добавлении 4,5 *г* пировиноградной к-ты к р-ру 7,15 *г* гидразида в 15 *мл* эфира выделяется тиазолкарбонилгидразон-2 пировиноградной к-ты, выход 95%. Описано также получение: 2,4-динитрофенилгидразида III, 1,1-диэтилгидразида III (из амида III и 1,1-диэтилгидразина), этилгидразида III (из хлорангидрида III и этилгидразина), гидразида 5-метилтиазолкарбоновой-4 к-ты (IV) (из гидразида α-кето-β-хлормасляной к-ты и тиоформамида), 5-метилтиазолкарбонилгидразона-4 ацетона (из IV и ацетона), гидразида 5-метилтиазолкарбоновой-2

к-ты (из гидразида хлорформилуксусной к-ты и тиоацетамида) и 4-метил-5-фенилтиазолкарбонилгидразона-4 ацетона (из 1-бром-1-фенилацетона и монотиоамидооксалилгидразона ацетона). Я. Кантор

58383 П. **Регенерация катализаторов, применяемых при окислении олефинов в окиси олефинов** (Regeneration of catalysts used in oxidation of olefins to olefin oxides) [Chempatents, Inc.]. Англ. пат. 688242, 4.03.54

Реактивация поверхностного Ag-катализатора (ПК), применяемого при окислении олефинов, производится продуктами р-ции. При окислении C_2H_4 в окись этилена (I) над ПК пропускается смесь 3—4% I и воздуха при 220—350° и давл. 1—25 *ат*. В смеси с инертным газом (N_2) вместо воздуха применяют более высокое содержание I. Выход возрастает от 12 до 23% и селективность от 33 до 63% при одинаковой конверсии 35%. Способ особенно подходит при непосредственном окислении газов с небольшой конц-ией олефинов, а также для катализаторов, в которых серебро отложено на сферич. носителе с шероховатой поверхностью. З. Саблина

58384 П. **Рекуперация водорастворимых летучих растворителей.** Р у д б а х (Verfahren zur Gewinnung von wasserlöslichen Lösungsmitteln aus gas oder dampfförmigen Mitteln. R u d b a c h W o l f g a n g) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 952793, 22.11.56

Предложено в процессе рекуперации летучих, водорастворимых р-рителей (спирты, простые и сложные эфиры, ацетон) по пат. ФРГ 944666 (см. РЖХим, 1958, 2771) для предотвращения уноса р-рителя неконденсирующимися газами (НГ) выдуваемый водяным паром в начале десорбции газ пропускать из десорбера (Д) не сразу в ректификационную колонну (РК), а в адсорбер; в РК же вводить в промежутке между двумя стадиями десорбции водяной пар, что предотвратит ее остывание и подсос в нее НГ извне. Для устранения потери р-рителя с кубовой жидкостью из куба РК (вследствие значительного содержания р-рителя в смеси паров воды и р-рителя, выходящей из Д в конце десорбции) предлагается эту жидкость обработать водяным паром в отдельной насадочной РК а выходящие из последней пары использовать для заполнения основной РК в промежутке между двумя стадиями десорбции. Н. Дабатов

58385 П. **Аппарат для гидрирования окиси углерода.** К ё л ь б е л ь, А к к е р м а н (Vorrichtung für die Kohlenoxydhydrierung. K ö l b e l H e r b e r t, A c k e r m a n n P a u l) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 946289, 26.07.56

Предлагаемый реактор предназначен для гидрирования CO в жидкой среде с суспендированным в ней катализатором и представляет собой высокий цилиндр, большая часть внутреннего пространства которого по вертикали разделена на отдельные открытые с обоих концов реакционные каналы, над которыми находится пространство для продуктов р-ций, а под которыми — общее пространство для жидкой среды (ОП). В центре сферич. или конич. днища реактора имеется патрубок (который может быть удлинен внутрь ОП) для впуска синтез-газа с газораспределителем над ним. Для обеспечения хорошего распределения синтез-газа в жидкой среде высота ОП от газораспределителя до нижнего конца реакционных каналов должна быть не меньше внутреннего диаметра ОП, а отношение внутреннего сечения патрубка к сечению ОП — между 1 : 10 и 1 : 10 000. Сечение ОП зависит от абс. величины реактора и объемной скорости синтез-газа и практически при Fe-катализаторе и давления газа между 5 и 25 *ат* соответствует 5—200 *л/час* газа на 1 *см*² сечения ОП. Предпочтительны реакторы больших диаметров, напр. реакторы диам. 2,5 *м*, при высоте 25 *м*. Реактор снабжен внутренним охлаждающим приспособлением для отвода теплоты р-ции. Приведены различные схемы устройства нижней части реактора с концентрич. направляющими для жидкой среды в верхней части патрубка. Я. Кантор

См. также: Разделение комплексов мочевины с углеводородами 57361. Этан из природных газов 58708. Хлорирование н-гексана 57338. Оксосинтез 58655, 58656. Каталитич. окисление пропилена 57335, 57243. Парофазный синтез винилацетата 56813. Очистка бензола 58629 58667. Разделение изомеров ксилола 58630. Выделение пиридина 58668

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

58386. **Современные достижения в области красителей и их применения в крашении.** Д о б о з и (Progrès récents dans les colorants et leur application en teinture. D o b o z i O. K.), Ind. text., 1957, № 848, 533—539 (франц.)

Обзор достижений в области кубовых, протравных, кислотных, прямых, сернистых, основных и получаемых на волокне красителей, а также для крашения синтетич. волокон. В. Уфимцев

58387. **О синтетических красителях.** С т а у ф ф е р (Das Wunder der synthetischen Farben. S t o f f e r L l o y d), Universum, 1957, 12, № 10, 311—313 (нем.)

Популярная статья об особенных случаях применения синтетич. красителей. Начало см. РЖХим. 1958, 8954. В. Уфимцев

58388. **Таблицы красителей — перекрестные ссылки.**— (Colour index — cross indices.—), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 17, P610—P624 (англ.)

В связи с выпуском 2-го издания «Colour index» приведены перекрестные ссылки на номера аналогичных красителей и их прототипов 1-го издания. В. Уфимцев

58389. **Дисперсные моноазокрасители, содержащие 3-кетобутильную или 3-оксибутильную группу.** К у р о к и, М а р у я м а, К о н и с и (K u r o k i N o b u h i k o, M a r u y a m a T a k e h i t o, K o n i s h i K e n z o), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 905—909 (японск).

Реакцией метилвинилкетона (I) с N-этиланилином или N-(β-оксиэтил)-анилином получены соответственно N-этил-N-(γ-кетобутил)-анилин (II) или N-(β-оксиэтил)-N-(γ-кетобутил)-анилин (III). Каталитич. восстановлением II или III в присутствии скелетного Ni получают соответственно N-этил-N-(γ-оксибутил)-анилин (IV) или N-(β-оксиэтил)-N-(γ-оксибутил)-анилин (V). Сочетанием диазотированных *п*-нитроанилина (VI), 2,4-динитроанилина (VII) и 2,6-дихлор-4-нитроанилина (VIII) с II—V получают моноазокрасители, пригодные в качестве дисперсных красителей для крашения волокон ацетилцеллюлозы, винилона и амилана в красные, красно-коричневые и фиолетовые цвета. Исследованы красящая способность красителей по отношению к указанным волокнам, колористич. прочности окрасок (к стирке при 90°, трению и свету) и зависимость между окраской и строением красителей. Из анилина и I получен N-(γ-кетобутил)-анилин, т. пл. 34,5—35,5°, семикарбазон, т. пл. 166—167°; из N-этиланилина и I получен II, т. кип. 110—128°/3 *мм*, семикарбазон, т. пл. 132,5—133,5°. В 16,3 *г* N-(γ-кетобутил)-анилина вводят 4,4 *г* окиси этилена и оставляют стоять ~2 часа при 20—25°, нагревают 42 часа при 35° и перегонкой выделяют 17 *г* III, выход 82,5%, т. кип. 128—135°/4 *мм*. 31,5 *г* N-(β-оксиэтил)-анилина

и 17,5 *г* I перемешивают 1 час, оставляют стоять 96 час., сушат Na_2SO_4 и перегонкой выделяют **III**, выход 50%. К р-ру 10 *г* N-(γ-кетобутил)-анилина в 50 *мл* CH_3OH прибавляют 2 *г* скелетного Ni и в течение 1 часа каталитически восстанавливают при 30—40°/25 *ати* H_2, отделяют катализатор и р-ритель и перегонкой выделяют 9,1 *г* N-(γ-оксибутил)-анилина, выход ~90%, т. пл. 56—58° (из CH_3OH). Аналогично из 30 *г* II и 3 *г* скелетного Ni (5 час, 30—32°/30 *ати* H_2) получают 21 *г* IV, выход 70%, т. кип. 130—132°/ /5 *мм*. В 16,5 *г* N-(γ-оксибутил)-анилина вводят 4,4 *г* окиси этилена, нагревают 20 час. при 35° и перегонкой выделяют 15,5 *г* V, выход 74,2%, т. кип. 210—240°/ /20 *мм*, 175—180°/14 *мм* (очищ. через семикарбазон). Синтезированы следующие моноазокрасители (указан состав красителя, выход в %, окраска кристаллов красителя, т-ра плавления в °С, р-ритель для кристаллизации, максимум поглощения в 85%-ном спирте в *мμ* и величина экстинкции $\varepsilon_{макс} \times 10^{-4}$; А — смесь спирта с ацетоном, 1 : 1; Б — CH_3OH): **VI → II**, 73,5, фиолетовый, 159—159,5, А, 485, 4,25; **VII → II**, 62,3, синевато-черный, 144,5—145,5, А, 513, 4,18; **VIII → II**, 73,3, черный, 107,5—108, Б, 437, 2,35; **VI → III**, 41,6, красный, 204—205, А, 475, 4,40; **VII → III**, 70,0, темно-фиолетовый, 163—163,5, смесь ацетона с водой (2 : 1), 515, 3,43; **VI → IV**, 93,0, красный, 127—127,5, А, 490, 3,20; **VII → IV**, 71,0, зеленовато-черный, 125—126, А, 525, 3,38; **VIII → IV**, 78,8, черный, 108,5—109,5, ацетон, 445, 2,13; **VI → V**, 78,1, красно-коричневый, 128—130, Б, 485, 3,50; **VII → V**, 75,0, красный, 115—116, Б, 525, 3,60; **VIII → V**, 37,5, —, 85—90, Б, 447, 0,915. Приведены кривые спектров поглощения полученных красителей в области 300—620 *мμ*. Красители из II обладают удовлетворительной красящей способностью, а красители из **III** и **IV** — хорошей до отличной, по отношению к ацетилцеллюлозе и амилану, красители из **V** — хорошей красящей способностью также и по отношению к винилону.

С. Петрова

58390. **Исследование красителей для ацетилцеллюлозы. Сообщение X. Повторное исследование условий синтеза 1-окси-4-хлорантрахинона и получаемых из него аминоантрахинонов. Н а й к и,** Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, 13, № 11, 540—546, 599 (японск.)

Конденсацией фталевого ангидрида (I) с *n*-аминофенолом (II) по Фриделю — Крафтсу получают 2-(2′-окси-5′-хлорбензоил)-бензойную к-ту (III), циклизацией которой при обработке H_2SO_4 получают 1-окси-4-хлорантрахинон (IV). Из IV получены 1-метокси-4-метиламиноантрахинон (V), 1-окси-4-метиламиноантрахинон (VI), 1-метокси-4-(β-оксиэтиламино)-антрахинон (VII), 1-окси-4-(β-оксиэтиламино)-антрахинон (VIII) и 1-окси-2-бром-4-аминоантрахинон (IX). Конденсацией 2-окси-1,3-дибромантрахинона (X) с *n*-толуолсульфамидом (XI) и последующим гидролизом полученного 1-(*n*-толуолсульфониламино)-2-окси-3-бромантрахинона (XII) синтезирован 1-амино-2-окси-3-бромантрахинон (XIII). **V—IX** и **XIII** испытаны в качестве красителей для ацетатного шелка; лучшим оказался VIII, окрашивающий в пурпурный цвет. III с выходом 85,5—86,5% получают при нагревании 1 моля I, 1,4 моля II, 3,3 молей безводн. $AlCl_3$ и 7 молей $Cl_2CHCHCl_2$ в течение 6 час. при 144°. **IV** с выходом 81% получают при нагревании 10 *г* **III** в 100 *мл* ~99%-ной H_2SO_4 в течение 2 час. при 97—99°. 3,7 *г* 1-метокси-4-хлорантрахинона, 3,7 *г* N-метил-*n*-толуолсульфамида, 2,3 *г* безводн. поташа, 0,02 *г* Cu-ацетата и 0,02 *г* Cu-порошка в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ размешивают 9 час. при 170—180°, отгоняют водяным паром $C_6H_5NO_2$, отфильтровывают и промывают разб. HCl 4,6 *г* 1-метокси-4-(N-метил-*n*-толуолсульфониламино)-антрахинона (XIV), выход 81%, желтовато-коричневые иглы, т. пл. 201—202° (из сп.). 2,2 *г* **XIV** растворяют в 20 *мл* конц. H_2SO_4, оставляют стоять 1 час при 20°, выливают в смесь льда с водой, прибавляют NH_4OH и отфильтровывают 1,2 *г* V, выход 87%, фиолетовые иглы, т. пл. 162—163° (из *н*-бутилового спирта), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 542 *мμ*. 0,5 *г* **V** и 0,2 *г* H_3BO_3 растворяют в 20 *мл* ~95,5%-ной H_2SO_4, размешивают 2 часа при 120—130°, выливают в 200 *г* смеси льда с водой, прибавляют NH_4OH, отфильтровывают и промывают теплой водой 0,4 *г* **VI**, выход 84%, фиолетовые иглы, т. пл. 171—172° (из *н*-бутилового сп.). 2,5 *г* 1-метокси-4-аминоантрахинона (т. пл. 185—186°), 1,6 *г* $ClCOOCH_2CH_2Cl$ и 1,2 *г* безводн. поташа кипятят 4 часа в 150 *мл* толуола, отфильтровывают примеси, фильтрат упаривают до ~30 *мл* и отфильтровывают 2,3 *г* 1-метокси-4-(β-хлорэтоксикарбониламино)-антрахинона (**XV**), выход 65%, желтые иглы, т. пл. 198—199° (из сп.) $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 450 *мμ*. К 1,5 *г* **XV** прибавляют 50 *г* 20%-ного водн. р-ра KOH, нагревают 5 час. при 97—99°, разбавляют водой и отфильтровывают **VII**, выход 84%, яркие фиолетовые иглы, т. пл. 204—205° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 542 *мμ*. 1,4 *г* **VII** и 0,3 *г* H_3BO_3 растворяют в 42 *мл* ~95,5%-ной H_2SO_4, нагревают 2 часа при 120—130°, выливают в 500 *г* смеси льда с водой, кипятят, отфильтровывают и промывают водой 1 *г* **VIII**, выход 76%, темно-фиолетовые иглы, т. пл. 149—150° (разл., из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 555 и 597 *мμ*. Смесь 0,5 *г* лейкохинизарина (т. пл. 154—156°) и 0,14 *г* моноэтаноламина кипятят 3 часа в 20 *мл* спирта, прибавляют 0,2 *г* $C_6H_5NO_2$, кипятят еще 2 часа и выделяют 0,52 *г* **VIII**, выход 88%. 0,5 *г* 1-окси-4-аминоантрахинона (т. пл. 211—213°), 0,33 *г* $ClCOOCH_2CH_2Cl$ и 0,44 *г* безводн. соды в 50 *мл* толуола кипятят 5 час., отфильтровывают примеси и охлаждением фильтрата выделяют 0,58 *г* 1-окси-4-(β-хлорэтоксикарбониламино)-антрахинона (**XVI**), выход 80%, красновато-оранжевые иглы, т. пл. 191—192° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в толуоле) 488 *мμ*. 1 *г* **XVI** и 20 *г* 10%-ного водн. р-ра NaOH нагревают 2 часа при 97—99° и выделяют 0,72 *г* красновато-фиолетового в-ва, т. пл. 123—137°. 12,9 *г* **IV** растворяют в 155 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют 10 *г* Na-ацетата, при перемешивании приливают 8 *г* Br_2, кипятят 2 часа, после 16 час. стояния отфильтровывают и выкристаллизовывают из толуола 11,2 *г* 1-окси-2-бром-4-хлорантрахинона (**XVII**), выход 66%, оранжевые иглы, т. пл. 247—248° (из толуола). 3 *г* **XVII**, 3 *г* **XI**, 2,4 *г* безводн. поташа, 0,02 *г* Cu-ацетата и 0,02 *г* Cu-порошка в 25 *мл* $C_6H_5NO_2$ размешивают 10 час. при 170—180°, отгоняют водяным паром $C_6H_5NO_2$ и отфильтровывают 3,6 *г* 1-окси-2-бром-4-(*n*-толуолсульфониламино)-антрахинона (**XVIII**), выход 86%, ярко-коричневые иглы, т. пл. 242—243° (из лед. CH_3COOH). **XVIII** получают также с выходом 87% из 1-окси-2,4-дибромантрахинона и **XI**. 1,8 *г* **XVIII** растворяют в 18 *мл* 95,5%-ной H_2SO_4, выливают на смесь льда с водой, прибавляют NH_4OH, отфильтровывают и промывают водой 0,8 *г* **IX**, выход 66%, зеленовато-коричневые иглы, т. пл. 267—268° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 534 и 566 *мμ*. 1 *г* **X** (т. пл. 215—216°), 1 *г* **XI**, 0,75 *г* безводн. поташа, 0,01 *г* Cu-ацетата и 0,01 *г* Cu-порошка в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$ размешивают 4 часа при 160—165° и 3 часа при 180—185°, отгоняют с водяным паром $C_6H_5NO_2$, отфильтровывают и выкристаллизовывают из лед. CH_3COOH 1 *г* **XII**, коричневые иглы, выход 81%, т. пл. 204—205° (из лед. CH_3COOH). 0,5 *г* **XII** растворяют в 5 *мл* ~95,5%-ной H_2SO_4, выливают в смесь льда с водой и отфильтровывают 0,3 *г* **XIII**, выход ~88%, красновато-оранжевые иглы, т. пл. 232° (из лед. CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 524 и 554 *мμ*. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 54912.

С. Петрова

58391. **Исследование красителей для ацетилцеллюлозы. Сообщение XI. Синтез окситрихлорантрахинонов и продуктов их аминирования (III). Найки, Юки** госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, 14, № 1, 34—39 (японск.)

Синтезированы 1-метокси-4,8-диамино-7-хлорантрахинон (I) и 1-метокси-4,5-диамино-6-хлорантрахинон (II). I и II окрашивают ацетатный шелк в красный цвет. Смесь 21,7 *г* 3,4-дихлорфталевого ангидрида, 16,7 *г* *п*-хлорфенола и 48 *г* $AlCl_3$ в 110 *мл* $(Cl_2CH)_2$, перемешивают 3 часа, затем в течение 2 час. повышают т-ру до 120° и нагревают 8 час. при 120—130°, оттоняют с водяным паром, подкисляют 100 *мл* конц. HCl и вновь отгоняют с водяным паром 30 мин.; по охлаждении отфильтровывают, осадок извлекают 200 *мл* 15%-ного NH_4OH и подкислением разб. HCl выделяют 3,4-дихлор-2-(2′-окси-5′-хлорбензоил)-бензойную к-ту (III), выход 72%, т. пл. 243—144° (из толуола). Строение III подтверждено циклизацией 1 *г* III (кипячение 5 час. с 10 *мл* 20%-ного р-ра поташа) в 2,5-дихлорксантон-8-карбоновую к-ту, выход 89%, т. пл. 241—242° (из лед. CH_3COOH); в аналогичных условиях (кипячение 2 часа) 3,6-дихлор-2-(2′-окси-5′-хлорбензоил)-бензойная к-та дает 2,7-дихлорксантон-8-карбоновую к-ту, выход 68%, т. пл. 268° (разл.). При циклизации 2 *г* III нагреванием с 20 *мл* олеума (d_4^{20} 1,883) и 0,4 *г* H_3BO_3 (85—90°, 30 мин.) получено 1,3 *г* смеси 45% 1-окси-4,5,6-трихлорантрахинона (IV), т. пл. 217—218° и 55% 1-окси-4,7,8-трихлорантрахинона (V), т. пл. 238—239°, разделенной фракционной кристаллизацией из толуола. 0,5 *г* V нагревают (170°, 3 часа) с 0,42 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$, 0,25 *г* безводн. поташа в 20 *г* *п*-$Cl_2C_6H_4$, получают 1-метокси-4,7,8-трихлорантрахинон (VI), выход 87%, т. пл. 259—260° (из лед. CH_3COOH); аналогично из IV получен 1-метокси-4,5,6-трихлорантрахинон (VII), выход 72%, т. пл. 213—214° (из лед. CH_3COOH). При нагревании (140—150°, 5 час.) 4 *г* III с 0,8 *г* H_3BO_3 и 40 *мл* олеума (d_4^{20} 1,918) получен с выходом 70% 5,6-дихлорхинизарин, т. пл. 238—239° (из CH_3COOH); последний образуется при нагревании в аналогичных условиях IV, V, VI или VII. Смесь 2 *г* VI, 2,5 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$, 1,2 *г* поташа, 0,02 *г* Cu-ацетата, 0,01 *г* Cu-порошка в 40 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревают 7 час. при 180—190°, отгоняют р-ритель, извлекают горячей лед. CH_3COOH и разбавлением водой выделяют 1-метокси-4,8-*бис*-(*п*-толуолсульфамидо)-7-хлорантрахинон (VIII), выход 51%, т. пл. 120—121° (из сп.); аналогично из VII получен 1-метокси-4,5-*бис*-(*п*-толуолсульфамидо)-6-хлорантрахинон, выход 42%, т. пл. 113—114° (из сп.). 1 *г* VIII растворяют в 10 *мл* 99,5%-ной H_2SO_4, разбавляют водой и после подщелачивания NH_4OH выделяют I, выход 80%, т. пл. 189—190° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 532 *мμ*; аналогично получен II, выход 80%, т. пл. 164—165° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 528 *мμ*. Приведены кривые спектров поглощения I и II. Л. Яновская

58392 П. **Способ получения моноазокрасителей. Цоллингер, Фашати** (Förfarande för framställning av nya monoazofärgämnen. Zollinger H., Fasciati A.) [Ciba Soc. An.]. Швед. пат. 153420, 14.02.56

Моноазокрасители получают сочетанием в кислой среде диазотированных аминов общей ф-лы H₂N—R—X (R — арил бензольного ряда; X — гетероциклич. остаток, связанный с R через атом N, не обладающий красящими свойствами и содержащий один реакционный атом галоида и лишь одно гетероциклич. кольцо) с нафтиламинсульфокислотами. В частности патентуются: а) Красители, получаемые сочетанием диазотированных аминов общей ф-лы $H_2N—R—NH—C{=}N—C(A){=}N—C(Cl){=}N$ (кольцо) (A — алкил, аралкил, циклоалкил или арил, связанный с триазиновым кольцом через аминогруппу; R — вышеуказанное значение) с 2-нафтиламиномоносульфокислотами. б) Вариант основного способа, заключающийся в конденсации 1 моля моноазокрасителя общей ф-лы R′—N=N—R—Z (R′ — остаток нафтиламиномоносульфокислоты, аминогруппа которой превращена в азогруппу; Z — аминогруппа, содержащая ⩾ 1 реакционный атом H) с 1 молем гетероциклич. галоидного соединения, содержащего 1 гетероциклич. кольцо и ⩾ 2 реакционных атома галоида. В случае, если получаемый продукт конденсации (ПК) содержит 2 реакционных атома галоида, его подвергают р-ции с 1 молем алифатич., циклоалифатич., аралифатич. или ароматич. соединения, содержащего реакционный атом H. 39,3 вес. ч. ПК из 1 моля хлористого цианура (I), 1 моля анилина и 1 моля 1,3-фенилендиамин-4-сульфокислоты (II) суспендируют в 300 вес. ч. воды и 20 вес. ч. 30%-ной HCl, при 10—15° диазотируют 25 объемн. ч. 4 н. $NaNO_2$, прибавляют 30 вес. ч. кристаллич. Na-ацетата и при 20—25° подкисленный до кислой р-ции р-р Na-соли 23,9 вес. ч. 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты (III) в 200 вес. ч. воды, по окончании сочетания подщелачивают р-ром соды, высаливают и отфильтровывают краситель, окрашивающий шерстяные волокна (ШВ) в красный цвет. При применении 1,4-фенилендиамин-2-сульфокислоты, вместо II, получают аналогичный краситель с более синеватым оттенком. 54,2 вес. ч. 1′-[4-амино-2-(N-этил-N-фенилсульфамидо)-бензолазо-2′-амино-8′-нафтол-6′-сульфокислоты в форме Na-соли растворяют в 2000 вес. ч. воды, при 35—45° прибавляют 27 вес. ч. 2-анилино-IV (IV — 4,6-дихлортриазин) и размешивают 4—6 час. при 35—45°, нейтрализуя образующуюся HCl р-ром соды или Na-ацетата, по окончании конденсации высаливают NaCl и отфильтровывают краситель, окрашивающий ШВ в синевато-красный цвет. Этот краситель получают также конденсацией 1,4-фенилендиамин-2-(N-этил-N-фенилсульфамида) с 2-анилино-IV, диазотированием ПК и сочетанием в слабокислой среде с III. Аналогично получают красители диазотированием следующих ПК и последующим сочетанием в слабокислой среде с III (указаны компоненты ПК и цвет окраски ШВ конечным красителем); 2-анилино-IV, 1,4-фенилендиамин-2-(*п*-толуолсульфон) (V), синевато-красный; 2-анилино-IV, анилин-3-(N-метил-N-фенилсульфамид), синевато-красный; 2-диметиламино-IV, 1,4-фенилендиамин-2-(N-этил-N-фенилсульфамид) (VI), синевато-красный; 2-амино-IV, VI, синевато-красный; 2-метиламино IV, VI, синевато-красный; 2-(*о*-хлоранилино)-IV, VI, красный; 2-анилино-IV, 1,3-фенилендиамин-4-метилсульфон, красный; 2-(*м*-хлоранилино)-IV, VI, красный; 2-(*о*-толуидино)-IV, VI, красный; 2-(*о*-анизидино)-IV, VI, красный; 2-(*п*-анизидино)-IV, VI, красный; 2-(*п*-толуидино)-IV, VI, красный; 2-(*о*-анизидино)-IV, V, красный; 2-фенокси-IV, VI, желтовато-красный. 44,5 вес. ч. ПК из 1 моля I, 1 моля NH_2CH_3 и 1 моля VI суспендируют в 300 вес. ч. 10%-ной H_2SO_4 с прибавлением для частичного растворения диазосоставляющей технич. нафталинмоно- или -дисульфокислоты, приливают по каплям при размешивании водн. р-р 6,9 вес. ч. $NaNO_2$, по окончании диазотирования удаляют избыток HNO_2 прибавлением мочевины. Полученный диазораствор приливают к нейтр. суспензии 22,3 вес. ч. 2-нафтиламин-6-(или 8)-сульфокислоты в 50 вес. ч. воды с прибавлением необходимого кол-ва соды, прибавляют Na-ацетат для нейтр-ции образующейся минер. к-ты, нагревают до ~50° и по окончании сочетания нейтрализуют содой и отфильтровывают краситель, окрашивающий ШВ в красновато-оранжевый цвет. При применении в качестве азосоставляющей 25,3 вес. ч. 2-метиламино-8-нафтол-6-сульфокислоты получают фиолетовый краситель. 48,1 вес. ч.

ПК из 1 моля I, 1 моля анилина и 1 моля 2-амино-5-метиламино-4′-метилдифенилсульфона (VII) суспендируют в 300 вес. ч. 10%-ной H_2SO_4 с прибавлением технич. нафталинмоно- или -дисульфокислоты и диазотируют р-ром 6,9 вес. ч. $NaNO_2$, а затем сочетают в слабокислой среде с суспензией 23,9 вес. ч. III в 50 вес. ч. воды с прибавлением Na-ацетата до pH 2—4, по окончании сочетания нейтрализуют содой, высаливают и отфильтровывают краситель, окрашивающий ШВ в синевато-красный цвет. Аналогично из 37,5 вес. ч. ПК из 1 моля 2,5-диамино-4′-метилдифенилсульфона (VIII) и 1 моля 2,4-дихлорпиримидина и 23,9 вес. ч. III получают аналогичный краситель с более желтоватым оттенком. VII получают р-цией VIII с экв. кол-вом галоидного метила, напр. CH_3J. Получаемые красители окрашивают ШВ, кожу, шелк, полиамидные и анимализированные волокна в цвета, обладающие хорошими прочностями к стирке, валке и, в особенности, к щел. валке. В. Уфимцев

58393 П. Способ получения азокрасителей (Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 950225, 4.10.56

Азокрасители получают сочетанием продуктов взаимодействия окиси стирола и ароматич. аминов с диазотированными ароматич. аминами или бисдиазотированными ароматич. диаминами, не содержащими групп, способствующих растворению в воде. Красители в диспергированной форме пригодны для крашения искусств. и синтетич. волокон (напр., волокон ацетатного шелка, суперполиамидов, поливинилхлорида и сложных полиэфиров терефталевой к-ты). 58 ч. *п*-толуидина, 80 ч. окиси стирола, 1 ч. лед. CH_3COOH и 250 ч. ксилола кипятят 5 час., отгоняют в вакууме ксилол, а остаток при сочетании с диазотированным анилином образует оранжевый, *п*-нитроанилином — красный, нафтиламином — фиолетовый и с бисдиазотированным бензидином — глубоко-красный краситель. Аналогично из 58 ч. N-метиланилина получают продукт конденсации, образующий с диазотированным анилином — светло-красный, *п*-нитроанилином — красный и с бисдиазотированным бензидином — фиолетовый красители. В. Уфимцев

58394 П. Дибензантроны с этиленовым мостиком и способ их получения. Стрейли (Ethylene-bridged dibenzanthrone compounds and process for their preparation. Straley James M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2637733, 5.05.53

Продукт конденсации 10-метиленантрона (I), не замещенного по меньшей мере в положении 4 или 5, с 1,3-циклогексадиеном (II) сплавляют с технич. NaOH, окисляют и получают кубовый краситель. 20,6 ч. I и 4 ч. II в 110 ч. $C_6H_5NO_2$ встряхивают при $\sim 20°$ в течение 3 недель, фильтруют, промывают спиртом и сушат. Получают в-во ярко-желтого цвета (III), т. пл. $> 360°$, выход 20%. III можно получить также кипячением 10 ч. I, 2 ч. II, 40 ч. CH_3COOH и 5 ч. $(CH_3CO)_2O$ в течение 6 час. или нагреванием 40 ч. I и 200 ч. $C_6H_5NO_2$ при 180°, прибавлением в течение 30 мин. р-ра 12 ч. II в 20 ч. $C_6H_5NO_2$, нагреванием при 180—190° в течение 3,5 час., добавлением 4 ч. II и кипячением еще в течение 1 часа. Охлажденную до 80° реакционную смесь разбавляют равным объемом спирта, охлаждают и фильтруют, выход III 68%. III в H_2SO_4 имеет синевато-красный цвет. 20 ч. метилметиленантрона, полученного из 2-метилантрона, и 5 ч. II нагревают при 170—180° в течение 6 час. в 80 ч. $C_6H_5NO_2$ и получают аналогичный промежуточный продукт желто-коричневого цвета, т. пл. $> 360°$. Из 10-метилендихлорантрона и II получают аналогичный промежуточный продукт (IV), коричневое аморфное в-во, возгоняющееся с разложением при 360°. 10-метиленхлорантрон (вероятно, 10-метилен-1-хлорантрон), полученный из 1-хлор-9-антрона, аналогично реагирует с II, давая желтый порошок. При р-ции 10-метилен-1-метилантрона с II получают аналогичный промежуточный продукт (V) коричневого цвета. Промежуточные кубовые красители получают следующим образом: 100 ч. III постепенно ($\sim$20 мин.) прибавляют при 125—150° к однородному плаву, полученному из 500 ч. KOH (в чешуйках) и 500 ч. спирта. При отгонке спирта т-ра повышается в течение 30 мин. до 140°; реакционную смесь выдерживают 2 часа при 140—145°, выливают в воду и для выделения красителей продувают при 95° воздухом. Получают 90—95 ч. синего порошка (VI), растворимого в конц. H_2SO_4 (вишнево-красный р-р с небольшой синей флуоресценцией), образующего красновато-фиолетовый куб и окрашивающего хлопчатобумажные изделия (ХБИ) в синий цвет. При аналогичной обработке V получают краситель (VII), дающий более тусклую синюю окраску, чем VI. IV окрашивает в кубе в зеленовато-синий цвет. Конечные продукты получают следующим образом: 17 ч. III вводят при 130—135° в плав, полученный из 150 ч. KOH и 150 ч. спирта, нагревают до 150°, прибавляют 20 ч. $NaNO_2$ (т-ра резко повышается) и по окончании р-ции реакционную смесь выливают в воду, продувают воздухом и фильтруют. Получают 15,5 ч. красновато-коричневого порошка (VIII), дающего нефлуоресцирующий фиолетовый р-р в конц. H_2SO_4 и окрашивающего ХБИ из синего куба в красноватый бордо, устойчивый к действию света. При аналогичной обработке III с последующим окислением $KClO_4$ получают VIII; III можно также окислить NaClO (5% активного Cl) нагреванием его при 90—95° в течение 3—4 час. VII тонко размалывают и нагревают на воздухе 8—10 час. при 190—200°. Цвет медленно изменяется до красновато-коричневого; полученный продукт (IX) окрашивает ХБИ из синего куба в бордо. Полоску ХБИ, окрашенную VI, помещают в федометр и выдерживают 10—24 час. до тех пор, пока окраска взятой ткани не станет аналогична полученной при окраске ХБИ из куба с помощью VIII. 10 ч. VIII, полученного окислением NaClO, растворяют в 200 ч. $ClSO_3H$ при 20—25°, обрабатывают 5 ч. Br, 0,03 ч. S и перемешивают 16 час. при 25—23°; при этом цвет изменяется от фиолетового до красно-коричневого. Затем смесь разбавляют конц. H_2SO_4 и выливают на лед; получают краситель, значительно более красный, чем VIII. При нитровании VIII в $C_6H_5NO_2$ получают светопрочный тускло-фиолетовый краситель. 20 ч. IX кипятят с 20 ч. брома, 500 ч. $C_6H_3Cl_3$ и 0,1 ч. йода в течение 4 час.; получают 16 ч. содержащего Br кубового красителя, дающего значительно более синий р-р в конц. H_2SO_4 и более красную окраску на ХБИ, чем IX. Э. Тукачинская

58395 П. Продукты конденсации бензантронового ряда и способ их получения. Стрейли (Condensation products of the benzanthrone series and process for their preparation. Straley James M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2659735, 17.11.53

X_n … X_n I

Кубовые красители общей ф-лы (I) (X—H, Br, F, Cl или CH_3; когда X—Br, F или CH_3, $n = 1$; когда X—Cl, $n = 1$ или 2) получают сплавлением соответствующих дибензантронильных соединений, связанных через Bz2, Bz2′-этиленовый мостик, с KOH или NaOH в присутствии окислителей, напр. $KClO_3$, NaClO,

$NaNO_2$ или воздуха. Дибензантронильные соединения, связанные через Bz2, Bz2'-этиленовый мостик, получают конденсацией соответствующих 10-метиленантронов (II) с 1,3-циклогексадиеном — пат. США 2637733, (см. пред. реф.). В качестве катализаторов пригодны: нитроалканы, сульфокислоты и нитроароматич. соединения. Примеры получения красителей см. пат. США 2637733. Вместо **II** можно применять метил-II. В. Уфимцев

58396 П. **5-гетероциклические аминопроизводные бензо (α) феноксазина.** Кросли, Гофман, Дрейсбак (5-Heterocyclic amino derivatives of benzo[a]phenoxazine. Crossley Moses L., Hofmann Corris M., Dreisbach Paul F.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2677684; 2677685, 4.05.54

Патентуются красители общей ф-лы (I) (R — ароматич. гетероциклич. радикал; R' и R''—H или алкил; X — анион), 169 *г* 9-(метилимино)-бензо (α) феноксазин-CH_3NO_3 (II) растворяют в 1250 ч. спирта при слабом нагревании, р-р охлаждают до $\sim 20°$, обрабатывают 141 ч. 2-аминопиридина (**III**), размешивают до окончания р-ции, оставляют на ~ 16 час., фильтруют, твердый черный остаток взбалтывают с 1500 ч. спирта и обрабатывают 100 ч. NH_4OH, полученный осадок взбалтывают с 500 ч. спирта, слегка нагревают, обрабатывают 10 ч. 12 н. HCl, фильтруют, черный твердый остаток промывают небольшим кол-вом спирта, сушат, получают **I**, где R—2-пиридил, R' = R'' = CH_3 X—Cl $\lambda_{макс}$ 531 *мμ* (в сп. с незначительным кол-вом аммиака), 670 *мμ* (в подкисленном сп.). Аналогично получены **I**, где R—2-пиридил, R' = R'' = C_3H_7, X—Cl, синий в спиртовом р-ре HCl и красный в аммиачном спирте. 183 ч. 9-(этилимино)-бензо (α)-феноксазин-$C_2H_5NO_3$ (**IV**) дает **I**, где R—2-пиридил, R' = R'' = C_2H_5, X—Cl, зеленовато-черное твердое в-во, $\lambda_{макс}$ 542 *мμ* (сп.— NH_4OH), 674 *мμ* (сп.— HCl). Из 183 ч. **IV** и 150 ч. 2-аминотиазола аналогичным образом получают **I**, где R—2-тиазолил, R' = R'' = C_2H_5, X—Cl, темнозеленое твердое в-во, $\lambda_{макс}$ 572 *мμ* (сп.— NH_4OH). Таким же образом с 14,3 ч. 2-аминопиримидина было получено из аммиачной спирт. взвеси основание 5-(2-пиримидинилимино)-9-диэтиламинобензо(α)феноксазина, очень темные иглы, имеющие зеленый оттенок, $\lambda_{макс}$ 550 *мμ* (сп.— NH_4OH), 668 *мμ* (сп.— HCl). Применяя 143 ч. 2-аминопиразина, получают **I**, где R—2-пиразинил, R' = R'' = C_2H_5, X—Cl, зеленые кристаллы, темносиние в воде и спирте, красные в NH_4OH. Подобным образом получены следующие **I**, где R' = = R'' = C_2H_5, X—Cl, R—4,6-диметил-2-пиримидинил, синевато-черное твердое в-во, интенсивно синее в спирте и воде, красное в NH_4OH, или где R—4-метил-2-пиримидинил, почти черное твердое в-во, темносинее в спирте с переходом в красное с NH_4OH. 183 ч. **IV** и 194 ч. 5-хлор-2-аминопиримидина дают свободное основание 5-(5-хлор-2-пиримидинилимино)-9-диэтиламинобензо (α) феноксазин. 18 ч. **IV** в 130 ч. спирта обрабатывают несколько часов 22 ч. 2-аминохинолина, полученный зеленый кристаллич. осадок нагревают со 100 ч. спирта и 10 ч. NH_4OH, смесь охлаждают, фильтруют и осадок перекристаллизовывают из спирта, получают 16 ч. 5-(2-хинолилимино)-9-диэтиламинобензо(α)феноксазина, красный в спирте с изменением к зелено-синему при прибавлении HCl. К $NaOCH_3$ прибавляют 27 ч. хлоргидрата 3-аминохинолина в 200 ч. спирта, отфильтровывают NaCl, фильтрат прибавляют к 18 ч. **IV** в 130 ч. спирта, смеси дают стоять несколько дней, отфильтровывают красно-коричневый осадок, взбалтывают в 200 ч. воды и 100 ч. NH_4OH, смесь фильтруют горячей, черный твердый остаток кипятят в спирт. NH_4OH, затем нагревают со спиртом, содержащим немного конц. HCl, получают **I**, где R—3-хинолил, R' = = R'' = C_2H_5, X—Cl; аналогичным образом получен **I**, где R—4-хинолил, R' = R'' = C_2H_5, X—Cl, синие в спирте, краснеют при добавлении NH_4OH. 792 ч. 2-$C_{10}H_7OH$, 5000 ч. спирта и 415 ч. $ZnCl_2$ кипятят, горячий р-р обрабатывают 1 час 1490 ч. *п*-$(C_4H_9)_2NC_6H_4NO$, прибавляемого небольшими порциями, смесь кипятят 1 час, фильтруют горячей, 978 ч. темных кристаллов двойной соли с $ZnCl_2$ промывают горячим спиртом, сушат, растворяют в 12 *л* нагретой до т-ры кипения воды, фильтруют, горячий фильтрат охлаждают, обрабатывают 6360 ч. 70%-ной HNO_3 (уд. в. 1,42), выделяется 9-бутилиминобензо(α)феноксазин-$C_4H_9NO_3$ (**V**) ($\sim 100\%$), черное, твердое в-во. **V** и 5-хлор-2-аминопиримидин дают свободное основание 5-(5-хлор-2- пиримидинилимино)- 9-дибутиламинобензо(α)-феноксазина. 211 ч. **V** в 1000 ч. теплого спирта нагревают 5 мин. на водяной бане с 141 ч. **III**, смеси дают стоять несколько дней при $\sim 20°$, 163 ч. неочищ. продукта перекристаллизовывают из 8000 ч. горячего спирта, получают 137 ч. **I**, где R—2-пиридил, R' = = R'' = C_4H_9, X—NO_3, синего в спирте, краснеющего при прибавлении NH_4OH. 211 ч. **V** и 2-аминопиримидин дают 103 ч. **I**, где R—2-пиримидинил, R' = R'' = = C_4H_9, X—NO_3, синий в спирте, краснеющий при прибавлении NH_4OH. 47 ч. 9-пропилиминобензо(α)-феноксазин-$C_3H_7NO_3$ (**VI**) [полученного подобно **V** из *п*-$(C_3H_7)_2NC_6H_4NO$] в 250 ч. теплого спирта дают с 34 ч. **III** 33 ч. **I**, где R—2-пиридил; R' = R'' = C_3H_7, X—NO_3, зеленое твердое в-во, синее в спирте, краснеющее при прибавлении NH_4OH. 720 ч. 2-$C_{10}H_7OH$, 5000 ч. спирта и 400 ч. $ZnCl_2$ кипятят и обрабатывают 1140 ч. *м*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4NO$ малыми порциями в течение 5 час., смесь размешивают 0,5 часа, фильтруют горячей, 718 ч. темных кристаллов двойной соли с $ZnCl_2$ промывают теплым спиртом, растворяют в 40 000 ч. воды, осветляют, охлаждают и обрабатывают 2130 ч. HNO_3 (уд. в. 1,42), полученный черный твердый остаток фильтруют, сушат, получают 547 ч. 9-этилимино -11- метилбензо(α)феноксазин- $C_2H_5NO_3$ (**VII**). 114 ч. **VII** в 1250 ч. спирта обрабатывают 90 ч. 2-аминотиазола и 46 ч. зеленого твердого продукта кристаллизуют из 500 ч. горячего спирта, получают обычным способом 34 ч. **I**, где R—2-тиазолил, R'= = R'' = C_2H_5, X—NO_3 коричневый, твердый, пурпурный в спирте, желтеющий при прибавлении NH_4OH. 132 ч. $ZnCl_2$-двойная соль 9-(2-оксиэтилимино)бензо-(α)феноксазин-2-оксиэтилхлорида, 85 ч. **III**, 1000 ч. спирта нагревают 10 мин. на водяной бане, р-р оставляют на 24 часа при $\sim 20°$, упаривают часть спирта, выпавшее масло размешивают с водой, полученный темно-коричневый твердый продукт промывают водой, сушат, получают 152 ч. двойной $ZnCl_2$-соли **I**, где R—2-пиридил, R' = R'' = 2-оксиэтил; X—Cl, перекристаллизовывают из большого объема горячего спирта; синий в спиртовой HCl, краснеющий при прибавлении NH_4OH, $\lambda_{макс}$ 534 *мμ* (сп.— HCl), 680 *мμ* (сп.— NH_4OH). 4,7 ч. **VI** и 5,4 ч. 2-аминобензотиазола в 25 ч. спирта дают обычным способом **I**, где R—2-бензтиазолил, R' = R'' = C_3H_7, X—NO_3, темный твердый, синий в спирте, от щелочи переходит в зелено-синий, $\lambda_{макс}$ 690 *мμ* (сп.— HCl), 593 *мμ* (слабощел. сп.). 4,7 ч. **VI** и 4,8 ч. 2-амино-

бензимидазола в 25 ч. спирта дают **I**, где R—2-бензимидазолил, R′ = R″ = C_3H_7, X—NO_3, темный, твердый, синий в спирте, краснеющий в щелочи, $\lambda_{макс}$ 600—640 *мμ* (сп.— HCl), 570—590 *мμ* (щел. сп.). I применяют как красители, как биологич. красители, а некоторые I активны против определенных бактерий, таких как микобактерии. З. Сыркин

58397 П. Способ получения основных метиновых красителей, содержащих роданиновое ядро. Р и с т е р (Verfahren zur Herstellung von basischen Methinfarbstoffen, die den Rhodaninring enthalten. R i e s t e r O s k a r) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 8546, 6.11.54

Метиновые красители (МК) общей ф-лы [RN—C (B) —

—C (A)—X— C=CH—CH=C—CO—N (R′)—C^+(SR)—S] Z^-

(R — алкил; R′ — H. алкил, алкилен, аралкил или арил; X—O, S, Se, = C $(CH_3)_2$, —CH, CH—; A и B — арил, алкил, H или H_2, или A + B вместе представляют атомы, необходимые для замыкания незамещ. или замещ. бензольного кольца; Z — анион, напр. Cl, Br, J, SO_4, ClO_4, алкил — SO_4 или *n*-толуолсульфонат) получают обработкой галоидными алкилами или алкилсульфатами исходных красителей общей ф лы RN—C (B) — C (A) —

— X — C=CH—CH=C—CO—N (R′)—CS—S [в обеих ф-лах

связь между C (A) и C (B) может быть одинарной или ароматич., соответственно]. МК растворимы в воде и пригодны в качестве фильтровых красителей для фотографич. эмульсий для цветной фотографии. Краситель из 1,3,3-триметилиндолин-ω-альдегида и N-этилродани на обрабатывают 30 мин. при 120° избытком диметилсульфата, по охлаждении отфильтровывают и промывают смесью эфира и спирта метилсульфат 2-метилмеркапто-5-(1′, 3′, 3′-триметилиндолинилиден - 2′ этилиден)-3-этилтиазолинона-4, $\lambda_{макс}$ (в водн. CH_3OH) 535 *мμ*. Аналогично получают: метилсульфат 2-метилмеркапто-5-(1′, 3′, 3′-триметил-5′-метоксииндолинилиден-2′-этилиден)-тиазолинона-4 (10 мин., 130°), $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 545 *мμ*; этилсульфат 2-этилмеркапто-5-(1′-этилбензтиазолинилиден-2′-этилиден)-3-этилтиазолинона-4 (30 мин., 130°), окрашивает хлопковые волокна по танниновой протраве в карминово-красный цвет; метилсульфат 2-метилмеркапто-5-(1′-этилтиазолидинилиден - 2′-этилиден) - 3 - этилтиазолинона-4, $\lambda_{макс}$ 482 *мμ*; метилсульфат 2-метилмеркапто-5-(1′-метилтиазолидинилиден-2′-этилиден) - 3 - фенилтиазолинона-4, $\lambda_{макс}$ 490 *мμ*; метилсульфат 2-метилмеркапто-5 - (1′ - этилбензселеназолинилиден - 2′-этилиден)- 3-аллилтиазолинона-4, $\lambda_{макс}$ 545 *мμ*; метилсульфат 2-метилмеркапто-5-(1′этилдигидрохинолилиден-2′ этилиден)- 3-аллилтиазолинона-4, $\lambda_{макс}$ 555 *мμ*. В. Уфимцев

58398 П. Оптически отбеливающие вещества стильбенового ряда и способ их получения (Agent de blanchiment optique de la série du stilbène et son procédé de préparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1108244, 10.01.56

Оптически отбеливающие в-ва стильбенового ряда общей ф-лы {CH_3—CH (OH) —CH_2—NH—C=N—C[= =N—C(X) = N]—NH—C_6H_3-*м*-SO_3-*м*-*n*-CH =}$_2$, (M — катион; X—NH_2 или остаток первичного ароматич. амина) получают р-цией 2 молей хлористого или бромистого цианура с 1 молем 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты или одной из ее солей, 2 молями 1-аминопропанола-2 и 2 молями NH_3 и (или) первичного ароматич. амина. 194 ч. хлористого цианура (I) в 1000 ч. ацетона вливают при тщательном размешивании в 2000 ч. ледяной воды. В тонкую суспензию I в течение 30 мин. при 0°—5° приливают р-р 207 ч. 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфоната натрия (II) в 1500 ч. воды, в течение 30 мин. прибавляют 530 ч. 10%-ного р-ра соды (проба не должна показывать свободной аминогруппы), получают 4,4′-*бис*-(2,4-дихлор-1,3,5- триазил-6-амино)-стильбен-2,2′ -дисульфонат Na_2 (**III**) в мелкодисперсном состоянии. К этой суспензии в течение 10 мин. при 5—10° приливают р-р 164 ч. хлоргидрата *м*-C_6H_5Cl в 500 ч. воды, нагревают до 40° и размешивают при этой т-ре 2,5 часа, постепенно прибавляя 1060 ч. 10%-ного р-ра соды, затем прибавляют 83 ч. моноизопропаноламина (**IV**) в 250 ч. воды и нагревают до 90—95° для отгонки ацетона. В течение 3 час. при размешивании приливают 530 ч. 10%-ного р-ра соды, разбавляют 8000 ч. воды, фильтруют горячим и высаливанием 1400 ч. NaCl выделяют 4,4′-*бис*-(2-*м*-хлоранилино-4-моноизопропаноламино-1,3,5-триазил-6-амино)-стильбен-2,2′-дисульфонат Na_2, промывают р-ром NaCl и сушат при 60°. Аналогичным образом 4,4′-*бис*-(2-*м*-сульфоанилино-4-моноизопропаноламино- 1,3,5-триазил- 6-амино)- стильбен-2,2′-дисульфонат Na_2 получают из 207 ч. **II**, 173 ч. метаниловой к-ты и 83 ч. **IV**; заменяя метаниловую к-ту сульфаниловой, получают 4,4′-*бис*-(2-*n*-сульфоанилино-4 -моноизопропаноламино-1,3,5- триазил-6-амино)-стильбен-2,2′-дисульфонат Na_2; 4,4′-*бис*-[2-(2′-метокси- 5′- сульфоанилино)- 4- моноизопропаноламино-1,3,5-триазил-6-амино]-стильбен-2,2′-дисульфонат Na_2— из 412 ч. **III**, 203 ч. *о*-анизидин-4-сульфокислоты и 83 ч. **IV**; 4,4′-*бис*-[2-(6′,8′-дисульфо-2′-нафтиламино)-4-моноизопропаноламино - 1,3,5 - триазил - 6 - амино]-стильбен-2,2′-дисульфонат Na_2 получают, заменяя *о*-анизидин-4-сульфокислоту на 303 ч. 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты; 4,4′-*бис*-(2-анилино-4-моноизопропаноламино-1,3,5 -триазил-6-амино)- стильбен-2,2′-дисульфонат Na_2— из 412 ч. **III**, 75 ч. **IV** и 142 ч. $C_6H_5NH_2$ · HCl; заменяя $C_6H_5NH_2$ · HCl на 250 ч. 20%-ного NH_3, получают 4,4′-*бис*-(-2-моноизопропаноламино-4-амино-1,3,5-триазил-6-амино)-стильбен-2,2′-дисульфонат Na_2; аналогичные в-ва получают, заменяя $C_6H_5NH_2$ · HCl на 175 ч. $CH_3OC_6H_4NH_2$ · HCl, а также из 412 ч. **III**, 75 ч. **IV**, 207 ч. **II** и 142 ч. $C_6H_5NH_2$ · HCl. О. Славина

58399 П. Порошкообразные и легкорастворимые оптически отбеливающие вещества. Ф л е к (Pulverizable and readily soluble brightening agents. F l e c k F r i t z) Канадск. пат. 510398, 22.02.55

Указанные соединения получают смешиванием 4-метил-7-диэтиламинокумарина (I) или его соли с растворимым в воде (РВ) к-тами, либо с 2—10-кратным весовым кол-вом (считая на I) РВ твердого кислотного соединения (КС), способного при растворении в воде отщеплять анион сильной неорганич. к-ты с образованием при насыщении водн. р-ра с pH < 4, либо с водн. р-ром КС, с последующей сушкой полученного р-ра. В качестве КС может быть использован фосфат мочевины. В. Шведов

См. также: Изучение антрахиноновых красителей 57455

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

58400. Новые лекарственные препараты 1956 года. Р о д ж е р о, П е д р а ц о л и (Nuovi farmaci 1956. R o g g e r o M., P e d r a z z o l i R.), Boll. chim. farmac., 1957, 96, № 2, 61—74 (итал.)

Обзор с указанием областей применения. Библ. 54 назв. Л. М.

58401. **Исследовательская работа и развитие промышленности.** Саретт (Progress through research. Sarett Lewis H.), S. Afric. Pharmac. J., 1957, 23, № 6, 26—27, 62 (англ.)

Заметка о крупном исследовательском центре фирмы Merck Sharp and Dohme. О. М.

58402. **Извлечение и лиофилизация в фармацевтической промышленности.** Ровести (L'isolizzazione e la liofilizzazione nell'industria farmaceutica. Rovesti Paolo), Boll. chim. farmac., 1956, 95, № 12, 519—529 (итал.)

Автор описывает 2 современных способа выделения ценных компонентов из растительного материала. 1-й способ заключается в экстракции жирорастворимых в-в с помощью водн. р-ров поверхностноактивных в-в из свежих растений, осаждении электролитом и извлечении CH_2Cl_2 или петр. эфиром жирорастворимого комплекса. Этот метод более экономичен, чем обычные. 2-й способ основан на выделении сушкой вымораживанием водорастворимых компонентов с применением вакуума. Этим методом пользуются в произ-ве плазмы крови, гормональных экстрактов, сывороток и вакцин, микробиальных культур и фильтрующихся вирусов, антибиотиков, ферментных концентратов. Способ позволяет продуктам сохранять все свои свойства. Автор указывает, что 2-й метод, дающий значительные преимущества в отношении качества выделенных продуктов, еще пока не является экономичным, но заслуживает внимания и совершенствования для широкого внедрения в практику. Оба способа, по мнению автора, представляют особый интерес для фармацевтич. пром-сти. Л. Михельсон

58403. **Применение некоторых физико-химических принципов в рецептурах лекарственных веществ.** Оливер (The application of some physiochemical principles to the formulation of pharmaceuticals. Oliver W. H.), Pharmac. J. N. Z., 1957, 28, № 12, 41—42; Australas. J. Pharmacy, 1957, 38, № 447, 242—243 (англ.)

Автор приводит примеры необходимости в исследовательской работе и в практике фармацевтов изучения pH, окислительно-восстановительного потенциала, константы диссоциации и растворимости, влияния конц-ии ионов и условий гидролиза ряда лекарственных в-в. Н. Эвергетова

58404. **Возможности применения ультразвука в фармацевтической химии.** Топа, Топа (Możliwości stosowania ultradźwięków w chemii farmaceutycznej. Topa K., Topa M.), Przem. chem., 1957, 13, № 4, 197—199 (польск.)

Обзор. Библ. 34 назв. Z. Łada

58405. **Опыт работы с пиридином-растворителем в производстве.** Зейфман В. И., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 4, 34—39; Материалы по обмену передов. опытом и научн. достижен. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № I/II, 39—44

Предложен способ сокращения потерь пиридина-растворителя в произ-ве сульфодимезина на Московском химико-фармацевтич. з-де им. Семашко через воздушные линии на аппаратах и в холодильнике путем увеличения поверхности охлаждения и понижением т-ры воды (осуществлено в произ-ве), заменой воды в скрубберной установке слабой HCl к-той, циркулирующей в замкнутой системе, и разложением хлоргидрата пиридина щелочью (лабор. опыты). Способ позволяет получить дополнительно 6—7% р-рителя и поднять его регенерацию до 90%. Предложен быстрый метод (2—3 мин.) определения содержания влаги в пиридиновых основаниях, основанный на изотермич. эффекте при растворении уретилансульфохлорида в пиридине, зависящем от степени влажности, и приведена кривая зависимости температурного скачка от влажности. Описаны также меры борьбы с загрязнением воздуха парами пиридина-растворителя. Н. Эвергетова

58406. **О гидролитическом разложении некоторых местных анестетиков.** Бильино (Sulla decomposizione idrolitica di alcuni anestetici locali. Biglino G.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 4, 237—254 (итал.; рез. англ.)

Новокаин имеет константу диссоциации примерно в 10 раз большую, чем фармокаин, а константу гидролиза эфирной связи почти в 2 раза большую. Отмечено также, что для фармокаина скорость отщепления *н*-бутильной группы от ароматич. группы незначительна по сравнению со скоростью гидролиза эфирной группы. Л. Михельсон

58407. **К вопросу о химических свойствах 2-диэтиламиноэтиламида *п*-аминобензойной кислоты.** Гах, Коппова (Příspěvek k chemii 2-diethylaminoethylamidu kyseliny p-aminobenzoové. Hach V., Koppová E.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 10, 582—583 (чешск.; рез. рус., англ., нем.)

2-диэтиламиноэтиламид *п*-аминобензойной к-ты (I) получали р-цией *п*-нитробензоилхлорида (II) с 2-диэтиламиноэтиламином (III). Растворяют 24 *г* III (т. кип. 143—149°) в 200 *мл* сухого C_6H_6 и при охлаждении и перемешивании приливают р-р 37 *г* II в 200 *мл* C_6H_6. После 15 час. выдержки при 20° получено 54 *г* (90%) монохлоргидрата 2-диэтиламиноэтиламида *п*-нитробензойной к-ты (IV), т. пл. 152—156°, после перекристаллизации из абс. сп. 163—164°; основание IV, т. пл. 54° (из петр. эф.). Восстановлением 30,1 *г* IV с 0,3 PtO_2 получено после двух кристаллизаций 18 *г* (66%) монохлоргидрата I, т. пл. 165—169°, основание, т. пл. 47—48° (из бзл.-петр. эф.). Описаны соли основания IV: пикрат, т. пл. 206° оксалат, т. пл. 155°; сукцинат, т. пл. 123°; бромгидрат, т. пл. 149°; *п*-нитробензоат, т. пл. 133°. Соли I: пикрат, т. пл. 148°, дихлоргидрат, т. пл. 175°; моногидрат дибромгидрата, т. пл. 200°. О. Магидсон

58408. **Изготовление «aqua ameniace» синтетическим путем.** Хо Ин-тхэк, Чосон ыхак, 1955, № 9, 18—21 (кор.)

Заметка о получении горькоминдальной воды с применением синтетич. бензальдегидциангидрина. К. Т.

58409. **К исследованию некоторых N-замещенных моноэтаноламинов.** Ханниг, Хендлер (Zur Kenntnis einiger N-substituierter Monoäthanolamine. Hannig Egon, Haendler Hans), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 3, 131—136 (нем.)

Были синтезированы моноэтаноламины ряда β-диэтиламиноэтанола нагреванием в запаянных трубках вторичных аминов с этиленхлоргидрином в молярных кол-вах при 120°. Для характеристики новых соединений получены их рейнекаты (Р), соли тетрафенилбора (ТФБ), трифенилцианбора (ТЦБ). Описаны (даны т-ры плавления в °С): β-ди-*н*-пропиламиноэтанол, т. кип. 195—196°, $n^{20}D$ 1,4419, d_{20}^{20} 0,8655; хлоргидрат, 84; Р, 120; ТФБ, 129; ТЦБ, 87; β-ди-*н*-бутиламиноэтанол, т. кип. 84,5—86°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4458, d_{20}^{20} 0,8602; Р 108—110; ТФБ 131—132; β-диизобутиламиноэтанол, т. кип. 70—73°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4373, d_{20}^{20} 0,8449; Р, 106; ТФБ 132; ТЦБ 162; β-ди-изогексиламиноэтанол, т. кип. 93,5—95°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4504, d_{20}^{20} 0,8555; Р, 105,5; ТФБ 110; β-пирролидиноэтанол, т. кип. 187—189°, $n^{20}D$ 1,4743, d_{20}^{20} 0,9751; хлоргидрат 80; Р 177—178; ТФБ 136, ТЦБ 137. Исследование показало, что с увеличением мол. веса нарастает токсичность, повышается гипотензивная способность и противо-

спастич. действие. Пирролидиновое производное занимает среднее место. О. Магидсон

58410. Пиразинамид. Физико-химическая характеристика, фармацевтические формы, аскорбаты. Руджьери (Caratteristiche chimico-fisiche, forme farmaceutiche, ascorbati. Ruggieri R.), Boll. chim. farmac., 1956, 95, № 11, 467—474 (итал.)

Описываются физ.-хим. и клинич. свойства пиразинамида (I), нового синтетич. противотуберкулезного средства. Приведено определение I колориметрич., спектрофотометрич. и потенциометрич. способами. Описан дифференциальный метод анализа смеси изониазид-I, основанный на потенциометрич. титровании смеси в этилацетате, дающем два четко различных скачка потенциала. Кроме того, автор получал соединение I с аскорбиновой к-той, растворяя 17,6 *г* ее (0,1 моля) и 6,15 *г* I (0,05 моля) в 40 *мл* воды. Р-р упаривают в вакууме, по охлаждении выпадают кристаллы, т. пл. 148° (из воды). Л. Михельсон

58411. О повышении выхода и стабилизации фурфурола — сырья для заменителей сульфамидов и антибиотиков. Щербаков А. А., Сб. научн. тр. Винницк. гос. мед. ин-та, 1957, 8, 84—91

Для повышения выхода фурфурола (I) автор предлагает предварительную обработку гидролизуемого сырья: овсяной половы, гречневой лузги, отходов рапса, проводить $(CH_2Cl)_2$, CCl_4 и соляровым маслом. При этом выход I в среднем повышается на 3,1%, считая на воздушно-сухое сырье, или на 49% в расчете на I, получаемый в отсутствие указанных р-рителей, при обработке в течение 24 час. При 0,5-часовой обработке сырья р-рителями выход соответственно повышается на 2,6 и 34%. Более продолжительная обработка, чем 24 часа, мало влияет на повышение выхода I. Стабилизаторами I при хранении его в течение длительного времени являются (добавленные в кол-ве 0,1% по весу к I): амиды, Na- и Ca-соли к-т жирного ряда, окси- и азотсодержащие производные ароматич. углеводородов, органич. р-рители и углеводы. Хотя алкалоиды также повышают устойчивость I, но практич. значения они иметь не могут. К-ты жирного и ароматич. ряда и соли тяжелых металлов уменьшают устойчивость I. Л. Михельсон

58412. Промышленный синтез витамина А. Симс (Large-scale synthesis of vitamin A. Sims R. G.), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 3, 128—130 (англ.)

Краткое описание организованного в 1957 г. в Англии промышленного произ-ва витамина А, исходя из цитраля и метилвинилкетона. О. Магидсон

58413. О ферментативном получении тетрациклина. Арисима, Сэкидзава, Сакамото, Мива, Окада (Arishima M., Sekizawa Y., Sakamoto J. M., Mima K., Okada E.), Нихон ногэй кагаку кайси, Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 7, 407—409 (японск.)

В результате исследования взаимодействия отдельных ингредиентов культуральной жидкости выяснено, что *S. sayamaensis* Arishima et Sekizawa является практически пригодной культурой для ферментативного получения тетрациклина. Ким Су Ен

58414. Применение хроматографии в изучении китайских лекарственных средств. Лин Чи-шо, Аптечн. дело, 1957, 6, № 1; 61—67

Предложены хроматографич. методы для определения содержания берберина в корневищах *Coptis chinensis* («хуанлянь»), алкалоидов в *Dichroa febrifuga* («чаньшан»), рутина в бутонах *Sophora japonica* («хуэхуа») и антрахиноновых глюкозидов в корневищах *Rheum palmatum, R. officinale* («дахуань») и других видов ревеня («тудахуань»), для выделения эфедрина из *Ephedra sinica* и *E. equisetina* («махуан») и для разделения гиосциамина и скополоамина, содержащихся в растении, близком к *Datura metel* («иангинхуа»). А. Травин

58415. Определение сапонинов в лекарственных растениях при помощи гемолиза. Петричич, Петричич (Određivanje vrijednosti saponinskih droga putem hemalize. Petričić Jovan, Petričić Vanda), Acta pharmac. jugosl., 1956, 6, № 2, 95—104 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Для оценки сапонинов наиболее подходящим методом является гемолиз крови крупного рогатого скота, обработанной цитратом Na. Результаты выражались в единицах по Югославской фармакопее, приравненных к 1 *мг* стандарта (образец Мерка: «Saponinum purum album»). Найдено следующее содержание сапонинов: трава геринарии 30, корень примулы 120, корка квилайи 75, корень мыльнянки 50, корень сенеги 75 указанных единиц. О. Магидсон

58416. К вопросу оценки растительного сырья, содержащего камедь. Кучера (Příspěvek k otázce hodnoceni slizových drog. Kučera M.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 10, 596—598 (чешск., рез. русск., англ., нем.)

Исследовалось влияние влаги, сушки и т-ры на 4 вида растительного сырья, содержащего камедь (I): листья и корни проскурняка (алтея) и семена льна и пажитника. При оценке определялся коэф. вязкости по Чехословацкой фармакопее (2-е изд). Автор приходит к выводу, что при определении качества сырья, содержащего I, нельзя оценку производить только по коэф. вязкости и считать на его основании сырье вполне пригодным с терапевтич. и фармакогностич. точке зрения. В некоторых случаях был установлен высокий коэф. вязкости, а между тем сырье обладало высокой влажностью и, судя по запаху, уже начиналось плесневение. По-видимому, необходимо, скорее, принимать в расчет влажность, кол-во золы и запах, чем коэф. вязкости. Л. Михельсон

58417. Содержание и распределение алкалоидов в листьях *Atropa Belladonna* в диком состоянии и при возделывании. Сьесто (Contenuto e distribuzione degli alcaloidi nelle foglie di *Atropa Belladonna* spontanea e coltivata. Siesto A. Jole), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 1, 26—30 (итал.)

Приведен разработанный автором спец. метод экстракции алкалоидов (А) из растительного материала, применение которого показало, что листья из различных географич. пунктов содержали 0,260—0,642% А на сухой вес. Неправильные условия сбора и хранения материала вызывали значительное падение содержания А. Колич. состав А исследовали методом хроматографии на бумаге. Использовали бумагу ватман № 1, обработанную фосфатным буфером, pH 7,4, водонасыщ. бутанол в качестве р-рителя и реактив Драгендорфа для проявления пятен. На бумагу наносили р-р А в $CHCl_3$ и проявляли хдоматограмму по восходящему методу при 18°. Исследование показало, что в пределах указанных общих кол-в А листья содержали следующие относительные кол-ва: гиосцина 8—12%, апоатропина 32—35%, смеси атропина и *l*-гиосциамина 56—57%. Возделываемые растения содержали вдвое больше алкалоидов по сравнению с дикими. Корреляции между содержанием алкалоидов и зольных элементов не было обнаружено. А. Верещагин

58418. Определение содержания суммы алкалоидов в листьях и семенах дурмана. Петке, Грезер (Die Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes von Folia und Semen Stramonii. Poethke W., Gräser H.), Scientia pharmac., 1957, 25, № 1, 36—42 (нем.)

При исследовании восьми важнейших методов наи-

дено, что наиболее подходящим и удобным является метод Eder u Ruckstuhl (Pharmaz. Act. Helv., 1943, 18, 605). При перенесении его на семена дурмана последние должны быть предварительно обезжирены петр. эфиром. О. Магидсон

58419. **Новое производство глобулина в Чехословакии.** Орна (New production of globulin in Czechoslovakia. Orna Bernard), Chem. Prod., 1957, 20, № 4, 147 (англ.)

Заметка о развитии произ-ва γ-глобулина в Чехословакии. О. М.

58420. **Ртутные соединения в качестве дезинфицирующих средств.** Энгли (Mercurials as disinfectants. Engley Frank B., Jr), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 12, 199, 201, 203, 205, 223—225 (англ.)

Обзор. Л. М.

58421. **О фенилмеркурацетате.** Коб, Мак-Махон (Phenyl mercuric acetate — a basic mercurial. Kobe Kenneth A., McMahon K. Sewall), Drug Standards, 1957, 25, № 1, 10—16 (англ.)

Предложен стандартный метод анализа, позволяющий отделять фенилмеркурацетат от образующегося наряду с ним димеркурата. Л. Михельсон

58422. **Опыты получения устойчивых растворов метилового эфира *п*-оксибензойной кислоты.** Цеч-Линденвальд (Versuche zur Herstellung haltbarer Lösungen des Methylesters der *p*-Oxybenzoesäure. Czetsch-Lidenwald H.), Scientia pharmac., 1957, 25, № 1, 44—48 (нем.)

Прибавление твин 20 или 80 к 5—10%-ным р-рам метилового эфира *п*-оксибензойной к-ты в спирте или сольketаль делает эти р-ры устойчивыми: они не мутятся при разбавлении водой при изготовлении лекарственных форм и не кристаллизуются под пробкой. О. Магидсон

58423. **Устойчивость антибиотиков в содержащих воду эмульсиях и их приготовление в фармацевтической практике. Сообщение I. Эмульсии с пенициллином.** Цорубoло, Купинич, Радошевич (Stabilnost antibiotika u mastima s vodom i njihova izrada u recepturi. I. saopčenje. Masti-emulzije s penicilinom. Corubolo Ivo, Kupinić Mirjana, Radošević Ankica), Acta pharmac. jugosl., 1956, 6, № 2, 105—113 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Активность пенициллина (I) в водн. р-ре буфера цитрат Na-нипагин или- хлоркрезол при 40-дневном хранении при 20° сохраняется до 81%, а в эмульсиях типа масло — вода, где водн. фазой является р-р I в стерильном р-ре цитрат Na-нипагин, падает через 15 дней на 10%, приготовленных же асептически за 15 дней падает на 80% и в эмульсиях типа вода — масло через 15 дней активность I падает на 25%, а в приготовленных асептически — на 10%. pH нестерилизованных эмульсий 5,5, а стерилизованных 5,3. Отсюда оба типа эмульсий рекомендуется для полного использования активности сохранять лишь в течение 15 дней при 20°. О. Магидсон

58424. **Исследование устойчивости пенициллина в различных рецептурных формах.** Ставовчик (Badanie trwałości penicyliny w różnych formach recepturowych. Stawowczyk Adolf), Dissert. pharmac. PAN, 1957, 9, № 1, 1—8 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовалась устойчивость бензилпенициллина (I) в различных лекарственных формах. Установлено, что устойчивость I в безводн. мазях в 2 раза выше, чем это предусмотрено в Польской фармакопее III изд. Масляно-восковые эмульсии для глаз устойчивы до 9 месяцев, а шарики на масле какао — до 3 месяцев. Водосодержащие эмульсии типа вода в масле ~4 недель, порошкообразные препараты при 15—20° устойчивы до 12 месяцев, а глазные капли на воде, сохраняемые при 2°, до 14 дней. О. Магидсон

58425. **Влияние времени на устойчивость нитрофуразоновых мазей.** Боледа, Урнач (Influencia del tiempo en la estabilidad de las pomadas de nitrofurazona. Boleda A., Uriach J.), Galenica acta, 1955, 8, № 3, 211—215 (исп.)

Изучено влияние времени на устойчивость мазей (М), содержащих 0,2% нитрофуразона (семикарбазон 5-нитрофурфурола) (I) в смесях с водорастворимыми в-вами, напр. «Carbowax 4000» (II) и полиэтиленгликоль 450; II, полиэтиленгликоль 400, вода, «Span 40»; II, полиэтиленгликоль 400, цетиловый спирт; II, цетиловый спирт, глицерин, Na-лаурилсульфонат, вода; метилцеллюлоза («Celacol M450»), глицерин, вода. После хранения М в течение 8 месяцев в темной закупоренной склянке М имели хороший внешний вид, их физ. свойства не изменялись. Исследования показали, что бактерицидная активность М против *Staphilococus aureus* и *Escherichia coli* падает особеннно сильно в М, содержащих значительное кол-во воды. Авторы считают, что снижение активности зависит от разложения I при протекании бактериальных окислительно-восстановительных р-ций и превращения NO_2-группы, содержащейся в I, в NH_2-группу. И. Гонсалес

58426. **Исследование способности антиокислителей к стабилизированию фармацевтических основ. Сообщение 1.** Янекке (Untersuchungen über die Eignung von Antioxydantien zur Stabilisierung von pharmazeutischen Grundstoffen. 1. Mitt. Adeps suillus. Janecke Heinz), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 4, 178—194 (нем.)

Исследовалась способность ряда антиокислителей (I) стабилизировать фармацевтич. препараты. Изучению подвергались следующие I: NDGA[норид-гидрогваяретовая к-та = диметил-*бис*-(3,4-диоксифенил)-бутан], пропилгаллат, α-токоферол, α и β-кониденДрин, α и β-кониденДрол, BHA (*3-трет*-изобутил-4-оксианизол), I G и I Мерка. Изучалось также влияние некоторых в-в (синергистов) на повышение антиокислительной способности. В числе них изучены: лимонная к-та, цитраконовая к-та и аскорбилпальмитат. В качестве объекта для изучения влияния I использовали *Adeps suillus*. Установлено, что все исследованные I способны в большей или меньшей степени удлинять стойкость животных жиров. Токсич. действия не отмечено. Некоторые из применяемых I естественного происхождения или могут быть извлечены из растительного сырья. В связи с тем, что эти в-ва в ряде стран допущены для стабилизирования пищевых продуктов нет оснований, по мнению автора, воздерживаться от введения официального их применения для стабилизирования фармацевтич. препаратов, тем более, что XV Фармакопея США допускает прибавление α-токоферола к вазелинам. Л. Михельсон

58427. **Покрытия для медицинских таблеток.** Шорш, Хёйк (Enterie coating on granules. Schorsch Jerome J., Huyck C. Lee), Drug and Cosm. Ind., 1956, 79, № 3, 330—332, 412—413 (англ.)

Приведены рецептуры составов для покрытий на основе шеллака, восков, стеариновой, абиетиновой к-т, ацетофталата целлюлозы и др. К. Белеева

58428. **Аномалия крахмала, применяемого для придания таблеткам свойства лучшей распадаемости.** Роттелья, Маринoне (Anomalia dell'amido quale disgregante di compresse. Rotteglia E.,

Marinone A.), Boll. chim. farmac., 1957, **96**, № 2, 83—86 (итал.)

При изготовлении таблеток (Т) чаще всего используют крахмал (I) как средство, способствующее лучшей распадаемости Т. Это свойство I обусловлено его способностью поглощать воду: зерна I, поглощая воду, набухают, заставляя Т распадаться. В случае приготовления Т Na-соли парааминосалициловой к-ты (ПАСК — Na) обнаруживается обратное явление, т. е. I задерживает распадение Т. Такое же влияние I оказывает на Т ПАСК — Са и ПАСК — 2Са. Особенно сильно это задерживающее влияние сказывается на ПАСК — Na. При этом на поверхности Т образуется желатинообразный слой, который блокирует растворимость соли в воде. В то же время на Т самой ПАСК I оказывает нормальное влияние как средство, способствующее их распадаемости. Л. Михельсон

58429. **К вопросу о нормировании перевязочных материалов в связи с разработкой новой Австрийской фармакопеи. I. Вата и медицинский алигнин. Сос, Кастель, Кобингер** (Zur Frage der Normierung der Verbandstoffe im Hinblick auf das Österreichishe Arzneibuch. I. Teil: Baumwollwatte und Zellwollwatte. Soos E., Kastel A., Kobinger I.), Scientia pharmac., 1957, **25**, № 1, 25—36 (нем.)

Обследованы методы испытаний перевязочных материалов и сделан вывод о необходимости для Австрии разработать свои методы нормирования.

О. Магидсон

58430. **Полярографическое определение меди и цинка в гидролизатах казеина. Какач, Шмид, Пршибил** (Polarographische Bestimmung von Kupfer und Zink in Casein-Hydrolysaten. Kakač B., Smid M., Přibil R.), Pharmazie, 1956, **11**, № 12, 778—781 (нем.)

Вместо существующего способа определения Cu и Zn в гидролизате казеина посредством упаривания гидролизата и озоления сухого остатка предложен способ, основанный на осаждении Cu и Zn в виде комплексных солей диэтилдитиокарбаминовой к-ты (I, к-та), извлечении их этилацетатом, превращении в растворимые хлористые соли и полярографич. определении последних. К 50 *мл* гидролизата прибавляют 2 *мл* 1%-ного р-ра Na-соли I (pH 8—8,5), оставляют на 20 мин., извлекают этилацетатом (3 раза по 25 *мл*), к объединенной вытяжке прибавляют 9 *мл* дистил. воды и 1 *мл* р-ра, 4,061 *г* $HgCl_2$ в 500 *мл* дистил. воды, взбалтывают 3 мин., органич. слой промывают 5 *мл* дистил. воды, объединенный водн. р-р освобождают (нагреванием до 50°) от этилацетата, доводят объем до 25 *мл*, прибавляют 4 *мл* 12,5 н. NH_4OH и 0,25 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины в дистил. воде и производят определение. Описанный способ, помимо своей сравнительной простоты, отличается также высокой точностью. А. Травин

58431. **Использование фотометра типа Пульфриха для определения активности сердечнодействующих лекарственных растений. Минаева В. Г.**, Тр. Ботан. сада Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 1, 75—76

Автор предлагает, пользуясь общепринятой р-цией глюкозидов с пикратом натрия, производить определение активности препаратов сердечных глюкозидов с помощью фотометра Пульфриха шифр Ф. М., наиболее доступного для лабораторий. При колориметрировании препаратов в данном фотометре, т. е. при определении оптич. плотности р-ров (экстинкции), используют кюветы емк. 25 *мл*. Одну кювету наполняют дистил. водой, другую — р-ром исследуемого препарата (15 *мл*) за 25 мин. до определения смешанного с 10 *мл* пикрата Na. Обе пробы помещают на столик фотометра. Вращением шкалы уравнивают световые поля обеих половин прибора. Отсчет по шкале показывает величину экстинкции. Из 5—6 отсчетов для каждой пробы берут среднюю величину. Употребляют светофильтр S-53. Сравнение данного метода с биологическим показало близкое совпадение результатов. Предлагаемый метод удобнее биологического, так как не требует спец. оборудования и подопытных животных.

Л. Михельсон

58432. **Определение атропина и люминала в суппозиториях «Bellalumal». Дорер** (Določanje atropina in fenobarbitona v supozitorijih bellalumala. Dorer M.), Farmac. vest., 1956, **7**, № 7-8, 96—98 (словенск.; рез. нем.)

Удаляют из суппозитория петр. эфиром масло какао, извлекают 0,1 н. H_2SO_4 атропин (I), затем 10%-ным Na_2CO_3 люминал (II). Переводят обычным путем I в хлороформ, отгоняют, растворяют в водн. спирте и титруют 0,1 н. HCl. II прямо определяют в р-ре соды аргентометрически. О. Магидсон

58433. **Определение преднизолона и неомицина в мазях. Джероза, Меландри** (Dosaggio del prednisolone e della neomicina nelle pomate. Gerosa V., Melandri M.), Farmaco. Ed. part., 1957, **12**, № 1, 13—17 (итал.; рез. англ.)

Метод определения преднизолона (I) и неомицинсульфата (II) в мазях основан на спектрофотометрич. анализе I и продуктов кислого гидролиза II.

Л. Михельсон

58434. **Определение сульфамидов в таблетках. Беген** (Dosage de sulfamidés dans des comprimés. Béguin M.), Pharmac. acta helv., 1957, **32**, № 1, 13—34 (франц.; рез. нем., англ., итал.)

Содержание определялось аргентометрически у 3 сульфамидов: сульфодимезин, норсульфазол и фталазол. Наполнители и скользящие в-ва не мешают определению, кроме стеариновой к-ты и ее солей, которые реагируют с $AgNO_3$. Для устранения их вредного влияния осаждают стеараты избытком $Ba(NO_3)_2$. Определение дает отклонения в пределах до +3%.

О. Магидсон

58435. **Определение аминофиллина и фенобарбитала в таблетках. Дейвид** (A note on the determination of aminophylline and phenobarbital in tablets. David Nasim Andrew), Drug standards, 1955, **23**, № 2, 54—55 (англ.)

58436. **Определение морфина в опиуме. Тоффоли** (Sulla determinazione della morfina nell'oppio. Toffoli Francesco), Rend. Ist. super. sanità, 1957, **20**, № 2, 155—167 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Сравниваются результаты определения морфина (I) в 5 образцах продажного опиума различного происхождения: 2 турецких, 1 персидский, 2 индийских. Анализы проводили: 1) по методу лаборатории Гаррисона и Селф (Harrison and Self); 2) по известковому способу, описанному в Интернациональной фармакопее; 3) по методу Манниха и 4) по измененному методу Фишера и Фольберта, являющемуся усовершенствованным способом Манниха. Наилучшим из них является последний, особенно пригодный для определения кол-ва I, действительно присутствующего в опиуме, независимо от того кол-ва, которое извлекается промышленными методами. Известковый метод годится для промышленной оценки опиума. Способ Фишера и Фольберта состоит в следующем: 1 *г* опиума (точно взвешенного) обрабатывают в ступке 2 *мл* воды; к полученной однородной суспензии прибавляют, помешивая, 5 *мл* воды в течение 15 мин. Отдельно разбавляют водой 8 *г* «Al_2O_3 для хроматографии», помещенных в трубку Аллена 15aG 3, дают воде стечь и промывают так водой несколько раз, пока она не перестанет быть мутной. Суспензию из опиума наливают в пористую воронку № 2 диам. 4 *см*; по оконч-

нии фильтрования прибавляют еще 2 *мл* воды, промывая ею ступку, и заканчивают фильтрование отсасыванием с помощью водоструйного насоса. Полученный сильно окрашенный фильтрат наливают в трубку с Al_2O_3 и дают жидкости самопроизвольно стечь. Отбрасывают первые 3 *мл* жидкости, которые еще не содержат I, затем собирают всю остальную жидкость в колбу на 100 *мл*, взвешенную предварительно с точностью до 0,1 *г*. Промывают ступку еще 5 *мл* воды, выливают эту воду в воронку и дают стечь. После того как из трубки с Al_2O_3 жидкость перестает вытекать, в нее выливают 2-ю фракцию фильтрата, промывают опиум еще 5 *мл* воды, последовательно выливая в трубку. Необходимый объем собираемой жидкости зависит от кол-ва и качества Al_2O_3. Если поступать как описано выше, достаточно 35 *мл* для получения хороших результатов; но иногда и этого мало для полного извлечения I; тогда собирают вышеуказанным способом 40 *мл* жидкости и больше до полноты извлечения I. По методу Манниха к 30 *мл* р-ра I прибавляют 0,25 *г* хлординитробензола в 30 *мл* ацетона и 10 *мл* 10%-ного NH_4OH. Если берут конц. р-р NH_4OH (25—30%), достаточно прибавлять 3—4 *мл* его к 37—76 *мл* фильтрата. Закрывают колбу, смешивают и оставляют стоять в темном и холодном месте. Через полчаса начинают выпадать мелкие желтые кристаллы. Осаждение заканчивается через 6 часов. Собирают осадок во взвешенном фильтрующем тигле; отсасывают, промывая 2 *мл* чистого ацетона; встряхивают тигель 10—15 сек. для лучшей промывки осадка ацетоном и быстро отсасывают; еще раз промывают 2 *мл* ацетона и дважды по 2 *мл* воды. Сушат тигель при 70—80° в термостате и взвешивают. Для установления количества I умножают полученный вес на 0,632.

Л. Михельсон

58437. **О хроматографическом методе определения алкалоидов спорыньи. Хейнянен, Тудерман, Ниссиля** (Torajyväalkaloidien kromatografiasta. Heinänen Pekka, Tuderman Leo, Nissilä Eila), Suomen apteekkarilehti, 1957, 8, № 8, 133—146 (финск.; рез. нем.)

Алкалоиды спорыньи образуют 6 пар изомеров, из которых три пары — производные лизергиновой к-ты и три — изолизергиновой к-ты. По хим. структуре эти алкалоиды делят на три группы: эрготамины, эрготоксины и эргобазины. Приводится таблица 12 алкалоидов и их эмпирич. и структурные ф-лы. При определении алкалоидов спорыньи методами хроматографии на бумаге рассматривают четыре этапа: 1) удаление жира из препарата; 2) выщелачивание алкалоидов; 3) хроматография на бумаге; 4) колич. определение. Общеизвестно, что спорынья плохо сохраняется, но литературные данные о факторах, влияющих на сохраняемость, и сроках хранения часто противоречивы. По Финляндской Фармакопее спорынья должна храниться в цельном виде в присутствии известкового сушителя в прохладном и темном месте и запасы должны ежегодно обновляться. Активность спорыньи по Фармакопее определяется общим содержанием алкалоидов, а также содержанием водорастворимых алкалоидов колориметрич. методом. Этот метод не имеет большой ценности, так как в общее содержание входят физиологически почти не действующие правовращающие изомеры, содержание которых при хранении увеличивается. Кроме того, при этом не отделяются друг от друга водонерастворимый наиболее ценный эрготамин от наиболее ядовитой группы эрготоксинов. В опыте проверялась с помощью хроматографии на бумаге сохраняемость эрготамина и эргобазина при хранении. Видовой состав и содержание отдельных алкалоидов сильно колеблется даже в материале одного и того же урожая. Поэтому из известного кол-ва спорыньи напиливали с помощью тонкого стального напильника половину каждого зерна в стеклянный сосуд и вторую половину в другой сосуд. В обоих сосудах муку тщательно размешивали в гомог. смесь. Один из сосудов находился на свету со свободным доступом воздуха к материалу, содержимое второго сразу анализировали. Оставленную на свету муку анализировали через 5 и 8 недель. Содержание эрготамина и эргобазина в спорынье уменьшается довольно быстро, если препарат сохраняют в размолотом виде на свету и под действием воздуха. Нельзя определять содержание алкалоидов в старых препаратах путем сравнения площадей флуоресцирующих алкалоидных пятен со стандартным рядом чистого алкалоида. Уменьшение в содержании алкалоидов при хранении ясно выявлялось на основании изменения интенсивности флуоресценции. При отделении водонерастворимых алкалоидов лучшим оказался метод К. Масек и сотрудников, где применяют насыщ. формамидом бумагу и р-рителем бензол. Для отделения водорастворимых алкалоидов лучше подходит система р-рителя *н*-C_4H_9OH, CH_3COOH (4 : 1) и вода. На бумагу Whatman № 1 наносили спирт. р-р алкалоидов в кол-ве, которое соответствовало 2—10 *мг* спорыньи, в зависимости от качества препарата. Метод Stoll и Ryegger, где применяют в качестве твердой фазы диметиловый эфир фталевой к-ты и подвижной фазы р-р формамид — вода — муравьиная к-та, не подходит для данного определения.

М. Тойкка

58438. **Некоторые наблюдения по оценке листьев и настойки наперстянки. Предложения к дополнению к Югославской фармакопее II. Кушевич, Поргес** (Neka iskustva u ispitivanju vrijednosti Fol. Digitalis i Tinct. Digitalis. Prijedlozi za Addendum Ph. Jug. II. Kušević Vladimir, Porges Mira), Acta pharmac. jugosl., 1956, 6, № 2, 133—141 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Исследование образцов листьев и настойки наперстянки югославского происхождения показало различную стойкость во времени для разных образцов. Авторы предлагают установить для настойки срок годности 15—20 дней.

О. Магидсон

58439 П. **Амиды и метод их получения. Филлипс, Внук** (Inverse amides and method of making. Phillips Arthur P., Wnuck Adolph Lloyd) [Burroughs Wellcome & Co. (U. S. A.) Inc.]. Пат. США 2759941, 21.08.56

Соединения, способствующие увеличению продолжительности действия лекарственных препаратов, общей ф-лы $R_2NCH_2CONH(CH_2)_nNHCOCH_2NR_2$, где R_2N — аминорадикал (пиперидин или пирролидин), *n* — целое число от 2 до 6, получают р-цией хлорацетилхлорида с алкилендиамином (образуется *бис*-хлорацетилалкилендиамин) и далее с избытком соединения типа пиперидинов или пирролидинов. Для получения N,N′-*бис*-хлорацетиламида смесь 0,2 моля диамина, 0,5 моля $NaHCO_3$ или NaOH и 50—100 *мл* воды охлаждают в ледяной бане. По каплям в течение 1 часа при охлаждении и перемешивании добавляют 0,44 моля $ClCH_2COCl$. Полученный осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из метанола или этилацетата. Таким же путем хлорацетиламиды можно получить из этилендиамина, триметилендиамина, тетраметилендиамина, гексаметилендиамина, *n*-фенилендиамина и пиперазина. Для получения N,N′-*бис*-пиперидинацетилэтилендиамина смесь 0,01 моля N,N′-*бис*-хлорацетилэтилендиамина и 0,1 моля пиперидина нагревают 18 час. на паровой бане. Добавляют 30 *мл* холодной воды, фильтруют, промывают холодной водой и очищают перекристаллизацией из этилацета-

та. Выход почти количественный, т. пл. 138—139°. Подобным же образом получены *бис*-пирролидиноацетилэтилендиамин, т. пл. 115—116°; *бис*-пиперидиноацетилтриметилендиамин, т. пл. 83—84°; *бис*-пирролидиноацетилгексаметилендиамин, т. пл. 82—83°; *бис*-пиперидиноацетилгексаметилендиамин, т. пл. 108—109°; *бис*-пирролидино- и пиперидиноацетилпиперазины, т. пл. ~ 205°. М. Пасманик

58440 П. Амиды сульфонилсеринофенонов. Грегори (Amides of sulfonylserinophenones. Gregory Walter A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2744136, 1.05.56

Патентуется метод синтеза противогрибковых и бактерицидных производных серина общей ф-лы 2,3,4,5-R″,R‴,R′,R⁗-C_6H-COR иллюстрированный примерами получения соединений (**Iа—Iм**), для чего соли четвертичных оснований, полученные из α-бром-*п*-алкилсульфонилацетофенонов и гексаметилентетрамина (**II**) действием водн. р-ра SO_2, превращены в сульфиты α-(оксиметиламино)-*п*-*н*-алкилсульфонилацетофенонов (**IIIа—IIIм**), гидролизованные HCl в хлоргидраты α-амино-*п*-алкилсульфонилацетофенонов (**IVа—м**), ацилированные $Cl_2CHCOCl$ в дихлорацетамиды (**Vа—Vм**), оксиметилируют CH_2O в присутствии $NaHCO_3$ в **Iа—Iм**. Взвесь из 138,6 *г* α-бром-*п*-метилсульфонилацетофенона и 71 *г* **II** в 1250 *мл* анизола вливают при 0° в р-р 186 *г* SO_2 в 2,5 *л* воды, размешивают и отделяют **IIIа**, т. пл. 182—186°. 1,77 *г* **IIIа**, 10 *мл* конц. HCl и 50 *мл* спирта кипятят 45 мин., полученный **IVа** кипятят 10 мин. с 10-кратным кол-вом $Cl_2CHCOCl$, разбавляют C_6H_6 и отделяют **Vа**, т. пл. 178,5—180° (из сп.). К взвеси 2,47 *г* **Vа** в 10 *мл* спирта, содержащей 0,1 *г* $NaHCO_3$, приливают 0,95 *мл* 36%-ного CH_2O, размешивают 50 мин. при 35° и получают **Iа**, т. пл. 157—159° (из этилацетата (**VI**)). Аналогично получены (указаны в-во и т-ра плавления в °С): **IIIб**, 168—171; **IVб**, 199—208 (разл., из абс. сп.); **Vб**, 181—183 (из CH_2Cl_2); **Iб**, 153,5—154,5 (из **VI**); **IIIв**, 149—151 (разл.); **IVв**, 181—186 (разл., из абс. сп.); **Vв**, 177—179 (из CH_2Cl_2); **Iв**, 153,5—155 (из **VI**); **IIIг**, 170—180 (разл.); **IVг**, 183—187 (разл.); **Vг**, 183—184,5 (из CH_2Cl_2); **Iг**, 134,5—135 (из хлф.-*н*-C_4H_9Cl); **IIIд**, 155—157 (разл.); **IVд**; **Vд**, 163,5—164,5 (из CH_2Cl_2); **Iд**, 117—118 (из CH_2Cl_2-*н*-C_4H_9Cl); **IIIе**, 145—151 (разл.); **IVе**, 181—185 (разл.); **Vе**, 157—160 (из CH_2Cl_2-гексан); **Iе**, 95—97,5 (из CH_2Cl_2-*н*-C_4H_9Cl); **IIIж**; **IVж**, 165—172 (разл.); **Vж**, 146—148 (из CH_2Cl_2-петр. эф.); **Iж**, 102—104,5 (из *н*-C_4H_9Cl-петр. эф.); **IIIз**, 167—169 (разл.); **IVз**, 225—240 (разл.); **Vз**, 188—189 (из CH_2Cl_2); **Iз**, 130—135 (из хлф.-*н*-C_4H_9Cl); а также **IIIи—IIIм**, **IVи—IVм**, **Vи—Vм** и **Iи—Iм**, для которых не указаны т-ры плавления **I** : R — $CH(CH_2OH)NHCOCHCl_2$; **III** : R — — $CH_2NHCH_2OSO_2H$; **IV** : R — $CH_2NH_2 \cdot HCl$; **V** : R — — $CH_2NHCOCHCl_2$; **а** : R′ — SO_2CH_3; **б** : R′ — $SO_2C_2H_5$; **в** : R′ — $SO_2C_3H_7$; **г** : R′ — $SO_2CH(CH_3)_2$; **д** : R′ — SO_2-*н*-C_4H_9; **е** : R′ — SO_2-*н*-C_5H_{11}; **ж** : R — $SO_2C_{12}H_{25}$; **з** : R′— $SO_2C_6H_{11}$ **и** : R″ — SO_2CH_3; **к** : R′ — SO_2CH_3, R‴ — CH_3; **л** : R″ — SO_2CH_3, R⁗ — Cl; **м** : R″ — CH_3O, R⁗ — — $SO_2CH(CH_3)_2$; неуказанные R—H. Э. Бамдас

58441 П. Способ получения спазмолитически действующих азотсодержащих эфиров эндоциклически замещенных карбинолов и их солей. Онаккер, Котлер (Verfahren zur Herstellung von spasmolytisch wirksamen basischen Äthern endocyclisch substituierter Carbinole und ihren Salzen. Ohnacker Gerhard, Kottler August) [Karl Thomae G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955595, 3.01.57

Этерификацией эндоциклич. замещ. карбинолов RR′CHOH β-диалкиламиноалкилхлоридами в кипящих органич. р-рителях (толуол, сп.) в присутствии Na, $NaNH_2$ или NaOH синтезированы обладающие папавериноподобным действием эфиры $RR'CHO(CH_2)_nR''$ (**Iа—л**), где (в скобках указаны т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С соответствующих производных) R всюду = 2,5-эндометилен-Δ^3-циклогексенил; **Iа** $n = 2$, $R' = C_6H_5$, $R'' = N(CH_3)_2$ [130—132/0,1, хлоргидрат (ХГ) 140 (из CH_3COOH), бромметилат, 167 (из эф.)]; **Iб**, $n = 2$, $R' = C_6H_5$, $R'' = N(C_2H_5)_2$ [171—173/0,1, ХГ, 116—118 (из этилацетата (**II**), бромбензилат, 150 (из **II**)]; **Iв** $n = 3$, $R' = C_6H_5$, $R'' = N(CH_3)_2$ [135—136/0,03, цитрат, 60 (из *изо*-C_3H_7OH)]; **Iг** $n = 3$, R′ = R, $R'' = N(C_2H_5)_2$ [205—206/7, цитрат, 145 (из воды)]; **Iд** $n = 2$, $R' = C_6H_5$, R″ = N-пирролидил [168—170/0,5, ХГ, 147 (из **II**)]; **Iе** $n = 2$, $R' = C_6H_5$, R″ = N-пиперидил [151—152/0,03, ХГ, 147 (из **II**)]; **Iж** $n = 2$, $R' = C_6H_5$, R″ = N-морфолинил [159—160/0,4, ХГ, 181 (из **II**)]; **Iз** $n = 2$, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$, $R'' = N(C_2H_5)_2$ [130—131/0,8, ХГ, 131 (из **II**)]; **Iи** $n = 2$, R′ = *м*-$C_4H_9OC_6H_4$, $R'' = N(CH_3)_2$ (161—162/0,9); **Iк** $n = 2$, R′ = *п*-ClC_6H_4, $R'' = N(C_2H_5)_2$, [188—189/0,8, йодметилат, 116 (из **II**)]; **Iл** $n = 2$, R′ = 2-пиридил, $R'' = N(C_2H_5)_2$(141/0,05), а также β-диметиламино-[131/0,1, ХГ, 147 (из **II**)] и β-диэтиламино-(178—180/1)-этиловые эфиры (2,5-эндометиленциклогексил)-фенилкарбинолов. Э. Бамдас

58442 П. Четвертичные аммониевые соли δ-гидрокарбоксифенил-γ-оксиаминов. Шульц (Quaternary ammonium salts of deltahydrocarbyoxyphenyl gammahydroxy amines. Schultz Everett M.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2771469, 20.11.56

При конденсации алкоксифенилацетонов, ROC_6H_4-CH_2COCH_3, с галоидалкилами R′X в присутствии $(CH_3)_3COK$ получаются кетоны $ROC_6H_4CHR'COCH_3$, превращаемые по Манниху в аминокетоны, каталитич. восстанавливающиеся в аминоспирты, образующие физиологич. активные холинолитич. четвертичные соли. Метод применен к получению аминоспиртов $RR'CHCH(OH)CH_2CH_2R''$ (**Iа-н**; где **Iа** R = *п*-$CH_3OC_6H_4$, $R' = CH(CH_3)_2$, $R'' = C_5H_{10}N$ (N-пиперидил); **Iб** R = *м*-$CH_3OC_6H_4$, $R' = CH(CH_3)_2$, $R'' = C_5H_{10}N$; **Iв** R = $(CH_3)_3COC_6H_4$, $R' = CH(CH_3)_2$, $R'' = C_5H_{10}N$; **Iг** R = *о*-$CH_3OC_6H_4$, $R' = CH(CH_3)_2$, $R'' = N(CH_3)_2$; **Iд** R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, $R' = C_6H_{11}$, $R'' = N(CH_3)_2$; **Iе** R = 3,4-метилендиоксифенил, $R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = N(CH_3)_2$; **Iж** R = *п*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4$, $R' = C_2H_5$, $R'' = N(CH_3)_2$; **Iз** R = *п*-$C_6H_5OC_6H_4$, $R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = C_4H_8NO$ (N-морфолинил); **Iи** R = *п*-$(CH_3)_2CHOC_6H_4$, $R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = C_5H_{10}N$; **Iк** R = *м*-$(CH_3)_3COC_6H_4$, $R' = C_2H_5$, $R'' = C_5H_{10}N$; **Iк** R = *м*-$(CH_3)_3COC_6H_4$, $R' = CH(CH_3)_2$, $R'' = C_5H_{10}N$; **Iм** R = *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, $R' = CH(CH_3)_2$, $R'' = N(CH_3)_2$; **Iн** R = *п*-$CH_3OC_6H_4$, $R' = C_3H_7$, $R'' = N(CH_3)_2$ и некоторых их солей. В кипящий р-р $(CH_3)_3COK$ (из 14,1 *г* K) в $(CH_3)_3COH$ вносят в атмосфере N_2 0,365 моля 1-*п*-метоксифенилпропанона-2, затем постепенно добавляют 0,365 *г* $(CH_3)_2CHJ$, кипятят 1,5 часа, отгоняют р-ритель, приливают воду и извлекают эфиром 3-*п*-метоксифенил-4-метилпентанон-2 (**II**), т. кип. 100—102°/2 *мм*. 0,05 моля **II**, 0,054 моля хлоргидрата (ХГ) пиперидина, 0,1 моля CH_2O и 1 *мл* 3 н. спирт. HCl натревают 1 час при 100° и отделяют ХГ 1-(N-пиперидил)-4-*п*-метоксифенил-5-метилгексанона-3 (**III**), т. пл. 188—189° (из *изо*-C_3H_7OH), 0,02 моля **III** в 0,2 *л* воды восстанавливают над 4 *г* Pt/Al_2O_3 и получают **Iа**, ХГ, т. пл. 127—131° (из этилацетата), йодметилат (ИМ), т. пл. 152—153°. Аналогично из *м*-метоксифенилацетона через 3-(*м*-метоксифенил)-4-метилпентанон-2, выход 85%, т. кип. 105—110°/1,5 *мм* и ХГ 1-(N-пиперидил)-4-*п*-метоксифенил-5-метилгексанона-3, т. пл. 151—152° (из *изо*-C_3H_7OH) получают **Iб**, выход 73%, т. кип. 167—169°/1,5 *мм*, ХГ, т. пл. 101—105° (из эф.-этилацетата), ИМ, т. пл. 118—121° (из ацетона). 0,76 моля *п*-$(CH_3)_3$-COC_6H_4CHO, 0,85 моля $C_2H_5NO_2$ и 20 *мл* *н*-$C_4H_9NH_2$ в 0,2 *л* толуола кипятят 16 час., отделяя образующуюся воду, и выделяют 1-*п*-бутоксифенил-2-нитропропен-1

(IV), выход 73%, т. пл. 53—55°; к кипящей смеси 0,55 моля IV, 210 *г* порошка Fe, 1 *г* $FeCl_3$ и 630 *мл* воды приливают в течение 13 час. 96 *мл* конц. HCl и перегоняют с паром *n*-бутоксифенилацетон, выход 73%, т. пл. 120—123°, который превращают через ХГ 1-(N-пиперидил)-4-*n*-бутоксифенил-4-метилгексанон - 3, т. пл. 177—178° (из *изо*-C_3H_7OH) в **Iв**, ХГ, т. пл. 161—163°, ИМ, т. пл. 125—126° (из ацетон-эф.). Аналогично получают йодциннамилат **Iг**, бромаллилат **Iд**, ИМ **Iе**, йодэтилат (ИЭ) **Iж**; ИМ **Iз**; метилпропионат **Iи**, ИЭ **Iк**, бромбензилат **Iл**; метосульфат **Iм** и метил-*n*-толуолсульфонат **Iн**. Э. Бамдас

58443 П. Производные N,N-дифенил-N-аминоалкиленмочевин. Крапко, Амбой, Лотт (N,N-diphenyl-N-aminoalkylene-urea derivatives. Krapcho John, Amboy Perth, Lott William A.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2744930, 8.05.56

Реакцией хлорангидридов карбаминовой к-ты RR'NCOX (R и R' — ароматич. радикалы, имеющие 6—10 атомов С, а также их галоид-, амино- или алкоксизамещенные; X — галоид, преимущественно Cl) с алкилендиаминами ф-лы R''NHANB (R'' — низший алкенил; А — низший алкилен, отделяющий атомы N не менее чем двумя атомами С; NB — амино-, моноалкиламино-, диалкиламино, пиперидино-, пирролидино-, морфолиногруппы) получают галоидгидраты производных мочевины общей ф-лы RR'NCON(R'')-ANB·HX. Р-цию предпочтительно проводить нагреванием эквимолекулярных кол-в компонент при 80—100° в инертном р-рителе. Для терапевтич. целей свободные основания могут быть превращены в соли неорганич. и органич. к-т. К р-ру 116 *г* хлорангидрида дифенилкарбаминовой к-ты (I) в 500 *мл* $C_6H_5CH_3$ при перемешивании и охлаждении прибавляют по каплям р-р 70 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NHCH_3$ в 200 *мл* $C_6H_5CH_3$, смесь кипятят 2 часа, охлаждают, обрабатывают р-ром 10 *мл* конц. HCl в 400 *мл* воды, органич. слой экстрагируют 100 *мл* воды, водн. экстракт и кислый слой подщелачивают (32 *г* NaOH в 100 *мл* воды), экстрагируют эфиром (2 раза по 300 *мл*), получают $(C_2H_5)_2NCON(CH_3)$-$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (II), выход 82%, т. кип. 179—181°/0,3 *мм*. Р-р 133 *г* последней в 200 *мл* эфира обрабатывают р-ром эквивалентного кол-ва HCl (газ) в 104 *мл* абс. спирта, прибавляют 800 *мл* эфира, получают II·HCl, выход 79%, т. пл. 114—116° (из $CH_3COOC_2H_5$). Аналогично из I и $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NHC_2H_5$ получают $(C_6H_5)_2NCON(C_2H_5)CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 181—193°/0,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 136—138° (из $CH_3COC_2H_5$); так же получают $(C_6H_5)_2NCON(C_3H_7$-*изо*$)CH_2CH_2N$-$(C_2H_5)_2$, т. кип. 174—176°/0,2 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 161—162° (из 100 *мл* $CH_3COC_2H_5$), и $(C_6H_5)_2NCON(CH_3)$-$CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 185—189°/0,2—0,3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 140,5—141,5° (из сп.-эф.). Р-р 171 *г* CH_2-$CHCH_2NH_2$ в 450 *мл* абс. спирта обрабатывают 172 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$, а затем 120 *г* порошкообразного K_2CO_3, смесь кипятят 2 часа, охлаждают, добавляют 400 *мл* воды, выливают в р-р 200 *г* NaOH в 400 *мл* воды, экстрагируют эфиром, получают 87,4 *г* $(C_2H_5)_2$-$NCH_2CH_2NHCH_2CH$-CH_2, т. кип. 85—87°/25 *мм*; из 16,9 *г* последнего и 25 *г* в 450 *мл* C_6H_6 (кипячение 2 часа) получают 21,5 *г* $(C_6H_5)_2NCON(CH_2CH$-$CH_2)CH_2CH_2N$-$(C_2H_5)_2$, т. кип. 182—193°/0,5 *мм*; из 21,5 *г* основания получают 15 *г* хлоргидрата, т. пл. 134,5—136,5° (из $CH_3COOC_2H_5$). Полученные соединения могут быть использованы как быстродействующие местные анестетики; кроме того, они обладают антиспазматич. активностью. Г. Швехгеймер

58444 П. Циклические амиды α-толуиловых кислот и их производные. Кьюсик (Cyclic amides of α-toluic acids and derivatives thereof. Cusic John W.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2776282, 1.01.57

При конденсации циклич. амидов α-толуиловых к-т с галоидалкиламинами в нейтр. органич. р-рителях в присутствии NH_2Li или NH_2Na образуются терапевтически активные соединения, включающие ганглиоблокирующие, депрессорные и регулирующие сердечную деятельность в-ва. Этим путем получены амиды $R(CH_2)_nCH(C_6H_4R')COR''$ (**Iа-д**, где $n = 2$, R' = H; **Iа** $R = N(C_2H_5)_2$, $R'' = C_4H_8N$ (N-пирролидил); **Iб** $R = N(C_2H_5)_2$, $R'' = C_5H_{10}N$ (N-пиперидил); **Iв** R = N(*изо*-$C_3H_7)_2$, $R'' = C_5H_{10}N$; **Iг** $R = C_4H_8N$, $R'' = C_5H_{10}N$; **Iд** $R = N(C_2H_5)_2$, $R'' = C_4H_8NO$ (N-морфолил) и (**IIа-д**; где **IIа** $n = 2$, $R = C_5H_{10}N$, R' = *n*-$CH(CH_3)_2$, $R'' = C_4H_8N$; **IIб** $n = 4$, $R = N(CH_3)_2$, R' = *o*-CH_3, R'' = N (2,6-лупетидил); **IIв** $n = 3$, $R = R'' = C_4H_8NO$; R' = H; **IIг** $n = 3$, R = N(*изо*-$C_3H_7)_2$, R' = H, $R'' = C_4H_8N$; **IIд** $n = 3$, $R = NH_2$, R' = H, $R'' = C_4H_8N$). Смешивают при охлаждении 160 *г* пирролидина, 154,5 *г* $C_6H_5CH_2COCl$ и 870 *г* толуола, оставляют на 12 час. при 20°, встряхивают с разб. HCl и из органич. слоя отгоняют N-α-толуилпирролидин (III), т. кип. 172—178°/3 *мм*; 50 *г* **III**, 8 *г* NH_2Li, 50 *г* $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ и 450 *г* толуола кипятят 12 час., встряхивают с разб. HCl, кислый р-р подщелачивают и извлекают эфиром **Iа**, т. кип. 176—180°/2 *мм*, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 175—177°. Аналогично получают (указаны в-во, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С его ХГ) **Iб**, 177—179/2, 174—175; **Iв**, 213—218/2, 188—190; **Iг**, 216—219/2; **Iд**, 207—215/2, 185—186; **IIа**, 220—230/1; **IIб**, 210—220/1—1,5; **IIв**, —, —. 100 *г*, **III**, 16 *г* NH_2Li, 85 *г* $Cl(CH_2)_3Cl$ и 900 *г* толуола кипятят 10 час., разбавляют водой, отгоняют р-ритель, 100 *г* остатка смешивают с 50 *г* $NH_2CH(CH_3)_2$ в 900 *г* толуола или обрабатывают NH_3, кипятят 5 час., добавляют ледяную воду и выделяют **IIг**, т. кип. 175—185°/2 *мм*; аналогично получают **IIд**. Э. Бамдас

58445 П. Производные карбоновых кислот (Carboxylic acid derivatives) [Sterling Drug, Inc.]. Англ. пат. 726987, 23.03.55

Соединения, применяемые для холецистографии, получают р-цией в-в общей ф-лы *м*-$OHC_6H_3CH_2CHRCOOH$ (I) (R — H или алкил с 1—2 С-атомами) с избытком JCl. Полученные в-ва, являющиеся трийодпроизводными по ароматич. кольцу (**Iб**), применяют в виде солей с Na, K, NH_4 или с метиламином, этиламином, моно-, ди- и триэтаноламинами. Эти основания нейтрализуют — COOH группу, а неорганич. основания нейтрализуют также и фенольную группу, давая двойную соль. Йодирование можно проводить в кислотной среде, напр. в разбавленных HCl или CH_3COOH. **Iб** синтезируют конденсацией *м*-оксибензальдегида (II), ангидрида и соли к-ты RCH_2COOH с последующим гидрированием полученной замещ. коричной к-ты *м*-HOC_6H_4-$CH=C(R)COOH$ каталитически или амальгамой Na (III). Р-цией II, ацетата Na и $(CH_3CO)_2O$ синтезируют *м*-оксикоричную к-ту, которую восстанавливают III в β-(*м*-оксифенил)-пропионовую к-ту и йодированием последней получают β-(2,4,6-трийод-3-оксифенил)-пропионовую к-ту. Аналогично синтезированы α-метил-β-(2,4,6-трийод-3-оксифенил)- и α-этил-β-(2,4,6-трийод-3-оксифенил)-пропионовые к-ты; промежуточные продукты соответственно: α-метил-*м*-оксикоричная и α-метил-β-(*м*-оксифенил)-пропионовая к-ты, α-метил-*м*-оксикоричная и α-этил-β-(*м*-оксифенил)-пропионовая к-ты. В. Шведов

58446 П. Барбитуровые кислоты и их соли. Фьордализи (Barbituric acids and salts thereof. Fiordalisi Fernanda Misani) [Air Reduction Co., Inc.]. Пат. США 2776289, 1.01.57

Взаимодействием Na-производных 5-замещ. барбитуровых к-т с 3-хлор-3-метилбутином (I) или 3-хлор-3-метилпентином-1 синтезированы 5-аллил-(**IIа**) и 5-этил-(**IIб**)-5-(1,1-диметилпропинил-2)-барбитуровые и 5-метил-(**IIIа**), 5-этил-(**IIIб**)-5-(1-этил-1-метилпропи-

нил-2)-барбитуровые к-ты, обладающие снотворным и седативным действием так же, как и Na-соли **IIб** и **IIIб**, 0,05 моля 5-аллилбарбитуровой к-ты смешивают с 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, 70 *мл* спирта и достаточным кол-вом воды для переведения смеси в р-р, затем приливают разб. HCl до pH 7,5, добавляют 0,05 моля **I** и 2 *мл* 10%-ного р-ра $CuSO_4$, кипятят 2 часа и получают **IIа**, т. пл. 210—214° (из ацетона). Аналогично, или в водн. р-ре при 60—65°, получают **IIб**, т. пл. 265° (из сп.); **IIIа**, т. пл. 219—220° (из сп.) и **IIIб**, т. пл. 225—226° (из сп.). Э. Бамдас

58447 П. Способ получения солей глутаминовой кислоты. Уэйдман (Process for preparing salts of glutamic acid. Weidman Samuel H.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2764612, 25.09.56

Для получения кристаллич. моно-Са диглутамата (I) к взвеси 80 *г* 99%-ной глутаминовой к-ты (II) в 0,85 *л* воды добавляют $Ca(OH)_2$ до pH 10,7—10,8, нагревают до кипения, фильтруют, р-р оставляют на 1—2 часа при 25—30° и отделяют тригидрат моноглутамата Са (III). 0,5 моля **III** и 0,5 моля **II** смешивают с 0,5 *л* воды, р-р упаривают досуха, остаток высушивают, измельчают и получают I, служащий для затравки кристаллизации при больших загрузках **II**. Взвесь 530 *г* **II** в 1,5 *л* воды усредняют известью до pH 7, нагревают 30 мин. при 50—60°, фильтруют, р-р концентрируют до ~ 1 *л*, добавляют при 85° 6 *г* полученного ранее **I**, оставляют при 35° и отделяют **I**, выход 35%. Э. Бамдас

58448 П. Метод получения этерифицированных продуктов α,α′-димеркаптоянтарной кислоты с моносахаридами. Гримме, Эмде (Verfahren zur Herstellung von Veresterungsprodukten der α,α′-Dimercaptobernsteinsäure mit Monosacchariden. Grimme Walter, Emde Hans) [Rheinpreussen Akt. gür Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 964412, 23.05.57

Патентуется метод получения этерифицированных продуктов α,α′-димеркаптоянтарной к-ты (I) с моносахаридами, отличающийся тем, что I или ее хлорангидрид этерифицируется с моносахаридом, напр. глюкозой, в присутствии уплотняющего в-ва, как пиридин. Эти продукты пригодны против металлоотравлений, устойчивы в хим. отношении и вследствие растворимости в воде применимы при инъекциях. А. Орлов

58449 П. Способ получения терапевтически ценных алкильных эфиров 1-фенил-2,3-диметил-(пиразолон-5)-4-амидодиалкил-(диарил)-фосфиновых или алкилфосфорных кислот. Лоренц, Хенекка (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wertvollen 1-Phenyl- 2,3-dimethylpyrazolon- (5)- 4-amido-dialkyl-(diaryl)-phosphinsäuren bzw.-alkyl-phosphonsäurealkylestern. Lorenz Walter, Henecka Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962612, 25.04.57

При р-ции 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5 (I) с хлорангидридами алкилфосфиновых или алкилфосфорных к-т в присутствии основных катализаторов образуются соответствующие, терапевтически ценные, эфиры. К р-ру 35,5 *г* **I** и 24 *г* $N(C_2H_5)_3$ или C_5H_5N в 0,3 *л* C_6H_6 прибавляют 2 *г* Zn-пыли, затем приливают по каплям при 40—50° 43 *г* хлорангидрида ди-*н*-бутилфосфиновой к-ты, размешивают, р-р встряхивают с 10%-ным NaOH, перегоняют и получают 4-ди-*н*-бутилфосфинамидо-1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5, выход 33 *г*, т. пл. 112° (из бзл.-лигр.). Аналогично получают эфиры из I и хлорангидридов этилового эфира метилфосфорной к-ты и дифенилфосфиновой к-т, т. пл. 146° (из бзл.) и 192° (из этилацетата) соответственно. Э. Бамдас

58450 П. Способ получения эфиров аминокислот и эндоциклически замещенных карбинолов и их солей. Онаккер, Котлер (Verfahren zur Herstellung von Aminosäureestern endocyclisch substituierter Carbinole und deren Salzen. Ohnacker Gerhard, Kotller August) [Dr. Karl Thomae G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 955503, 3.01.57

Этерификацией карбинолов, RR′CHOH, этиловыми эфирами β-диалкиламинопропиноновых к-т в кипящем бензине (т. кип. 130—140°) в присутствии Na, синтезированы обладающие папавериноподобным действием эфиры $RR'CHOCOCH_2CH_2R''$ (**Iа-л**), где **Iа** R = 2,5-эндометилен-Δ^3-тетрагидробензил, R′ = C_6H_5, R″ = $N(C_2H_5)_2$, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 141° (из этилацетата); **Iб** R = 2,5-эндометилен-Δ^3-циклогексенил (A), R′ = C_6H_5-CH_2, R^4 = $N(C_2H_5)_2$, цитрат т. пл. 77° (из ацетона); **Iв** R = A, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$, R″ = N-пиперидил, ХГ, т. пл. 140° (из ацетона); **Iг** R = A, R′ = *м*-$C_4H_9OC_6H_4$, R″ = $N(C_2H_5)_2$, цитрат, т. пл. 133° (из CH_3OH-эф.); **Iд** R = A, R′ = α-тиенил, R″ = $N(C_2H_5)_2$, ХГ, т. пл. 225° (из *изо*-C_3H_7OH); **Iе**, R = A, R′ = циклогексенил, R″ = $N(C_2H_5)_2$, ХГ, т. пл. 160° (из эф.-этилацетата); **Iж** R = R′ = 2,5-эндометиленциклогексил, R″ = $N(C_2H_5)_2$, ХГ, т. пл. 183° (из ацетона); **Iз**, R = A, R′ = C_6H_5, R″ = $N(CH_3)_2$, ХГ, т. пл. 176° (из *изо*-$CH_3COC_2H_5$), йодметилат, т. пл. 198°, бромдодецилат, т. пл. 156°, бромбензилат, т. пл. 154°; **Iи** R = A, R′ = C_6H_5, R″ = N-пирролидил, ХГ, т. пл. 174° (из этилацетата); **Iк** R = A, R′ = C_6H_5, R″ = N-морфолинил, ХГ, т. пл. 206° (из *изо*-C_3H_7OH); **Iл** R = A, R′ = C_6H_5, R″ = N-пиперидил, ХГ, т. пл. 200°. Э. Бамдас

57451 П. Метод получения фторированного эфира. Лайон, Шукис (Fluorinated ether and method of production. Lyon Ashton M., Shukys Julius G.) [Air Reduction Co., Inc.]. Пат. США 2749369, 5.06.56

При взаимодействии избытка трифторизопропилового спирта с ацетиленом (I) в присутствии алкоголята щел. металла образуется $CF_3CH(CH_3)—O—CH=CH_2$ (II), обладающий анестезирующими свойствами. К охлажд. суспензии 17 *г* К в 250 *мл* эфира при перемешивании медленно добавлялось 403 *г* трифторизопропанола, эфир оттонялся, остаток нагревался в бомбе до 150°, вводился I (18,2 *атм*) и р-ция проводилась при перемешивании в течение 4,5 часа. После охлаждения до ~ 20° и двукратной разгонки продуктов р-ции получен **II**, т. кип. 61,5°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,3353. Вместо металлич. К может быть применен KOH; в этом случае требуется удаление образующейся воды перед обработкой реакционной смеси I. II может быть использован также при приготовлении полимерных материалов. Ю. Кругляк

58452 П. Получение и применение смесей 3,4-диоксифенилэтиламина с метилирующим агентом, обладающих терапевтическим действием. Борсук (Therapeutic composition of 3,4 dihydroxy phenyl ethylamine and methylating agent and method of applying. Borsook Mannie E.) [Clinical Research Foundation]. Пат. США 2749275, 5.06.56

Описано получение и физиологич. действие солей 3,4-диоксифенилэтиламина (I). К 1 ч. 3,4-метоксифенилэтиламина (II) добавлялось 9,5 ч. бромистоводородной к-ты, р-р нагревался в течение 6 час. при 120—130°, смесь охлаждалась, осадок I · HBr отфильтровывался, промывался 6 н. HCl до исчезновения Br или HBr в промывных водах, растворялся при нагревании в 6 н. HCl. Полученный при охлаждении осадок I · HCl промывался абс. *изо*-C_3H_7OH и высушивался в вакууме. Р-цией II с HCl при давл. 42—70 *атм* также получается I · HCl с колич. выходом, полностью устойчивый в сухом состоянии, в слабокислых р-рах (pH $<$ 5), масляных суспензиях или эмульсиях. Получены ацетаты и кислые сульфаты I, а также Ca,- Na- и K-соли I, менее устойчивые, чем I · HCl. Показано, что соли I, ме-

денные в животные ткани, разрушаются с выделением I, который частично окисляется и затем метилируется с образованием адреналина. Соль и метилирующий агент в соотношении от 1 : 1 до 1 : 10 вводились в организм одновременно (в р-ре или суспензии) или раздельно. В качестве метилирующих агентов применялись бетаин, бетаингидрат, бетаин-HCl, глицин, холин, метионин или серин. Применяемая доза I-HCl составляла 0,05—4 *мг/кг* и 2—10-кратный избыток бетаингидрата при ежедневной инъекции или перорально 4—5 раз. Повышенная доза (10 *мг/кг* I · HCl и 100 *мг/кг* бетаина) или использование суспензий и эмульсий оказывали более длительное действие. Найдено, что 200 *мг/кг* I · HCl не вызывает токсич. действия. Описанные соли и содержащие их смеси рекомендуются при лечении шоков, повышенного кровяного давления, астмах, различных аллергиях и других случаях, в которых полезным является адреналин.

Ю. Кругляк

58453 П. **Способ получения оксидиарилсульфидов.** Пфлегер, Шрауфштеттер (Verfahren zur Herstellung von Oxydiarylsulfiden. Pfleger Robert, Schraufstätter Ernst). Пат. ФРГ 961980, 18.04.57

Оксидиарилсульфиды ф-лы HOArSAr′ этерифицируют к-тами и их ангидридами или хлорангидридами в эфиры, имеющие бактерицидные свойства, примером которых является 2,2′-диацетокси-5,5′-дихлордифенилсульфид.

Э. Бамдас

58454 П. **Галоидфенилоксифенилалканонитрилы.** Рориг (Halophenyl-hydroxy-phenylalkano-nitriles. Rorig Kurt J.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2768963, 30.10.56

Патентуется способ получения в-в, эффективных в терапии гипертонич. болезни и синдромов, связанных с нарушением адренокортикального баланса. Полученные в-ва имеют ф-лу $XC_6H_4CH(CN)—CH(R)—C_6H_4Y$ (I), где X (или Y) — галоид, Y (или X) — OH или алкокси, а R — алкил. I являются антагонистами дезоксикортикостерона. К р-ру C_2H_5MgBr (из 24 ч. Mg, 1094 ч. C_2H_5Br в 1050 ч. абс. эфира) прибавляют в течение 10 мин. 156 ч. растертого в порошок нитрила α-(*n*-хлорфенил)-*n*-метоксикоричной к-ты (II). После прекращения экзотермич. р-ции смесь кипятят с перемешиванием 1 час, оставляют на 10 час. при ∼ 20° и выливают с перемешиванием и охлаждением в р-р 120 ч. конц. HCl (к-ты) в 230 ч. воды. Перемешивают 2 часа, эфирный слой отделяют, сушат, фильтруют и упаривают в вакууме. Получают I X — 4-Cl, Y — 4-OCH_3, R = C_2H_5 (III), т. пл. 112—113,5° (из спирта). Аналогично получают I, X — 4-OCH_3, Y — 4-Cl, R — C_2H_5 (IV), т. пл. 98—100° (из CH_3OH). Р-р 27 ч. II в 215 ч. ацетона и 215 ч. бутанона гидрируют при встряхивании в присутствии 2 ч. 5%-ного Pd/C при 20° и давл. ∼3 *атм.* Смесь фильтруют и упаривают в токе N_2. Получают I X — 4-Cl, Y — 4-OCH_3, R — H (V), т. пл. 115—116,5° (из CH_3OH). 15 ч. III и 47 ч. свежеперегнанного $C_5H_5N \cdot HCl$ кипятят 30 мин. и выливают в 300 ч. ледяной воды. Масло отделяют и растворяют в 45 ч. горячего CH_3NO_2. По охлаждении кристаллизуется I, X — 4-Cl, Y — 4-OH, R — C_2H_5, т. пл. 170,5—171,5° (из C_6H_6). Аналогично из V получают I, X — 4-Cl, Y — 4-OH, R — H, и из IV получают I, X — 4-OH, Y — 4-Cl, R — C_2H_5, т. пл. 205—206° (из CH_3NO_2).

М. Каплун

58455 П. **Получение 1-этинил-2,6,8-триметилциклогексена-1.** Шаф, Капп (Production of 1-ethynyl-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-ene. Schaaf Kurt H., Kapp Roland) [Nopco Chemical Co.]. Пат. США 2775626, 25.12.56

1-этинил-2,6,6-триметилциклогексен (I), применяемый в синтезе витамина А, получается с 75—77%-ным выходом дегидратацией 1-этинил-2,6,6-триметилциклогексанола (II) в р-рителях с т-рой кипения 120—250° (алкилбензолы, предельные углеводороды) в присутствии $CuSO_4$; β-форма II дегидратируется несколько труднее α-формы. 0,2 моля α-формы II, 3,33 *г* $CuSO_4 \cdot H_2O$ и 333 *мл* ксилола кипятят 4 часа в атмосфере N_2 с насадкой Дина-Старка, отделяют $CuSO_4$, р-р перегоняют и получают I, т. кип. 66—75°/18 *мм*, $n^{14}D$ 1,4955.

Э. Бамдас

58456 П. **Производные 1-*n*-метоксифенил-2-циклопентиламино-1-пропанола.** Аллес (1-paramethoxyphenyl-2-cyclopenyl-amino-1-propanol compounds. Alles Gordon A.). Пат. США 2776993, 8.01.57

В качестве новых физиологич. активных в-в, стимулирующих сердечную деятельность, предложены *d*-, *l*- и *d,l*-1-*n*-метоксифенил-2-циклопентиламино-1-пропанолы (I) и их соли с к-тами. Исходный хлоргидрат (ХГ) α-циклопентиламино-*n*-метоксипропиофенона (II) синтезирован прибавлением 34 *г* циклопентиламина к смеси 24,3 *г* α-бром-*n*-метоксипропиофенона и 100 *мл* спирта (∼ 20°, ∼ 12 час.) с последующей отгонкой р-рителя и подкислением 4 н. HCl, т. пл. 199—200°. ХГ *d,l*-I получен восстановлением теоретич. кол-вом H_2 17 *г* II в 200 *мл* воды над 3,3 *г* 10%-ного Pd/C, активированного 1% Pt (∼ 25°, ∼ 3,5 *ат*, 30 мин.), т. пл. 209—210° (из сп.). *d,l*-I получен прибавлением 2 *мл* 18 н. NaOH к 5,7 *г* ХГ *d,l*-I в 50 *мл* воды, т. пл. 88—89° (из сп.); сульфат *d,l*-I получен нейтр-цией водно-спирт. р-ра *d,l*-I 4 н. H_2SO_4, т. пл. 237—239°. Аналогично (абс. сп.) получен сукцинат *d,l*-I, т. пл. 172—173°. При охлаждении горячего р-ра 20 *г* *d,l*-I и 12 *г* *d*-винной к-ты в 150 *мл* воды выделен вначале моногидрат *d*-битартрата *l*-I (III), т. пл. 138—140° (из воды), $[\alpha]^{25}D$ +21,7° (6%-ный р-р в 1,5 н. NH_3). *l*-I получен из III, т. пл. 105—106°, $[\alpha]^{22}D$ —19,3° (3%-ный р-р в спирте). Из фильтрата после отделения III выделен неочищ. *d*-I, при р-ции которого с 2 *экв* рацемич. винной к-ты выделен моногидрат *l*-битартрата *l*-I (IV), т. пл. 138—140° (из воды), $[\alpha]^{23}D$ —21,8° (6%-ный р-р в 1,5 н. NH_3). Разложение IV приводит к *d*-I, т. пл. 105—106°, $[\alpha]^{22}D$ +19,3° (3%-ный р-р в спирте). Нейтрализацией 17 *г* *d*-I, в спирте разб. HCl получен ХГ *l*-I, т. пл. 203—204°, $[\alpha]^{24}D$ —11,2° (5%-ный р-р в воде); аналогично получен ХГ *d*-I, т. пл. 203—204°, $[\alpha]^{25}D$ +11,2° (5%-ный р-р в воде).

К. Смирнов

58457 П. **Способ производства *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-пропандиола.** Каррара (Process for the manufacture of 1-*p*-nitrophenyl-2-amino-1,3-propanediol of threo form. Carrara Gino). Пат. США 2776312, 1.01.57

Предложен метод получения *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-пропандиола (I), промежуточного продукта для синтеза хлорамфеникола (II), заключающийся в циклизации смеси диастереомерных форм 1-ацетокси-2-ацетиламино-3-фенил-3-оксипропана (III) в 2-метил-4-ацетоксиметил-5-фенилоксазолин (IV), нитровании IV и гидролизе нитропродукта с раскрытием оксазолинового кольца. Хлоргидрат (ХГ) I синтезирован следующим образом: 201 *г* рацемич. смеси *эритро*- и *трео*-III, полученной каталитич. гидрированием 249 *г* 1-ацетамино-3-оксо-3-фенилпропана в 10-кратном кол-ве CH_3OH над 5%-ным Pd/C (∼20°, 1 *ат*), растворяли в 3-кратном кол-ве конц. H_2SO_4 (∼ 20°, 12 час.); полученный р-р IV выливали в 3-кратное кол-во HNO_3 (уд. в. 1,42), нейтрализовали Na_2CO_3 и извлекали этилацетатом; остаток после отгонки р-рителя при гидролизе 10-кратным кол-вом 5%-ной HCl (∼ 100°, 2 часа) дал I, т. пл. 177°—180° (из разб. HCl). Рацемический, а также *l*-II могут быть получены обработкой суспензии ХГ I в воде избытком $NaHCO_3$ и стехиометрич. кол-вом $Cl_2CHCOCl$.

К. Смирнов

58458 П. **Способ получения оптически активных *трео*-β-фенилсеринов.** Хондзё Микио [Такэда

якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2839, 16.04.56

Для выделения оптически активного β-фенилсерина (I) на N-ацильное производное I действуют оптически активным эфедрином, полученные соли разделяют кристаллизацией, из солей выделяют соответствующую форму оптически активного N-ацил-β-фенилсерина и затем свободный I. 66 *г* рацемата N-*n*-нитробензоил-β-фенилсерина, полученного ацилированием I *n*-нитробензоилхлоридом, растворяют в 600 *мл* CH_3OH, прибавляют р-р 16,5 *г* L-эфедрина в 150 *мл* CH_3OH; через некоторое время выделяются кристаллы соли L-эфедрина и D-N-*n*-нитробензоил-β-фенилсерина (II-соль), 48 *г*, выход 91%, т. разл. 165—167° (из CH_3OH) (кристаллизуется с 1 молем CH_3OH); концентрированием маточного р-ра в вакууме получают соль-L-N-*n*-нитробензоил-β-фенилсерина (III-соль). 46 *г* II растворяют в 100 *мл* 1 н. NaOH, р-р 5 раз экстрагируют 50 *мл* горячего C_6H_6 для извлечения эфедрина, из водн. р-ра в кислой среде выделяется 25 *г* D-N-*n*-нитробензоил-β-фенилсерина (IV), выход 85%, т. пл. 80—82° (из воды), после высушивания т. разл. 153—155°; р-р в 0,5 н. NaOH имеет $[\alpha]^{18}D$ +71,7° (*c* 1,06%). В аналогичных условиях из III получают 19 *г* L-N-*n*-нитробензоил-β-фенилсерина (V), выход 58%, т. пл. 80—83° (из воды), после высушивания т. разл. 154—157°; р-р в 0,5 н. NaOH имеет $[\alpha]^{16}D$ —71,1° (*c* 1,026%). 16,5 *г* IV смешивают с 150 *мл* 15%-ной HBr и кипятят 3 часа, отфильтровывают *n*-$NO_2C_6H_4COOH$, фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 60 *мл* 99%-ного C_2H_5OH, прибавляют конц. NH_4OH до слабощел. р-ции, выделяют 5,5 *г* D-β-фенилсерина, выход 61%, т. разл. 185—187° (из водн. сп.); р-р в 6 н. HCl имеет $[\alpha]^{15}D$ +48,6° (*c* 0,54%). В аналогичных условиях из V получают L-β-фенилсерин, т. разл. 184—186°, р-р в 6 н. HCl имеет $[\alpha]^{15}D$ —49,0° (*c* 1,0%). В. Каратаев

58459 П. *Трет*-амино-производные N- и O-сахарина. Гроган, Райс (Tertiary amine derivatives of N- and O-saccharin. Grogan Charles H., Rice Leonard M.) [Geschickter Fund for Medical Research, Inc.]. Пат. США 2751392, 19.06.56

Исследовалось взаимодействие сахарина (I) и псевдосахаринхлорида (II) с третичными аминами с целью получения $-(CH_2)_nNR'R''$ или $-NH-(CH_2)_nNR'R''$ N- и O-замещенных сахарина, где *n* = 2—6, NR'R'' — диалкиламино- или гетероциклич. группа. 51 *г* сахарида Na в 100 *мл* диметилформамида (III) нагревали 3 часа с 33 *г* диэтиламиноэтилхлорида; выделившийся NaCl отфильтровывался, III отгонялся из фильтрата при пониженном давлении, оставшееся масло фильтровалось через стеклянную вату и перегонялось в вакууме. Получено 55 *г* $CO-C_6H_4-SO_2-N-C_2H_4-N(C_2H_5)_2$ (IV), т. пл. 61—63°, т. кип. 144—150°/0,06 *мм*. При обработке IV в CH_3OH или C_2H_5OH насыщ. р-ром HCl в C_2H_5OH и осаждении эфиром выделен IV · HCl, т. пл. 217—218°. Р-цией IV в безводн. ацетоне с избытком CH_3J в течение нескольких часов получают IV · CH_3J, т. пл. 199—200°. Аналогично получен с выходом 80% N-морфолиноэтилсахарин (V), т. кип. 180—184°/0,1 *мм*, т. пл. 103—104°, V · HCl, т. пл. 236°, V · CH_3J, т. пл. 259—260°. К 40 *г* II в 250 *мл* безводн. ацетона при умеренном нагревании медленно прибавлялось 18 *г* диметиламиноэтанола в 50 *мл* ацетона; после быстрой экзотермич. р-ции смесь нагревалась еще 0,5 часа, охлаждалась и фильтровалась. Выделено 55 *г* $C_6H_4-SO_2-N=C-O-C_2H_4-N(CH_3)_2 \cdot HCl$, т. пл. 175—176°. Этим методом получены также HCl-соли следующих эфиров псевдосахарина: пиперидиноэтилового, т. пл. 150—151°, пирролидиноэтилового, т. пл. 151—152°, и β-дибутиламинопропилового, т. пл. 135—137°. При экзотермич. р-ции 40 *г* II в 250 *мл* безводн. ацетона с 20,4 *г* 3-диметиламинопропиламина в 50 *мл* ацетона получен $C_6H_4-SO_2-N=C-NH-C_3H_6-N(CH_3)_2 \cdot HCl$, т. пл. 206—207°. Получены аналогичные производные C-диэтиламиноэтиламино- (т. пл. 165—166°) и C-морфолиноэтиламино- (т. пл. 269—271°) псевдосахарины. Полученные производные I как анальгетики применяются при лечении невралгии, артритов и других ревматич. заболеваний в ежедневных дозах 250—330 *мг* перорально или 50 *мг* в виде инъекции (для O-сахарина), или 60 *мг* перорально (для N-сахарина). Ю. Круглик

58460 П. Новые производные дезоксибензоина и способ их получения. Либерман, Муайё (New derivatives of desoxybenzoins and the process of preparing them. Libermann David, Moyeux Maurice) [Chimie et Atomistique]. Пат. США 2771391, 20.11.56

Нагреванием в спирте Na-производных 2,4-диокси- или 5-гексил-2,6-диокси-дезоксибензоинов с соответствующими диалкиламиноалкилхлоридами синтезированы бактерицидные и антисептич. 2,4-*бис*-диэтил(I), 2,4-*бис*-диметил- и 2,4-*бис*-дибутил-аминоэтоксидезоксибензоины, а также 2,4-*бис*-β-диэтиламиноизопропокси- и 5-гексил-2,6-*бис*-диэтиламиноэтокси-5-дезоксибензоины, выделенные в виде дихлоргидратов; I получен также в виде сульфата. Э. Бамдас

58461 П. Производные диариламинобензамидов с основными заместителями. Криммел (Basically substituted derivatives of diarylaminobenzamides. Krimmel Carl Peter) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2750387, 12.06.56

Реакцией хлорангидрида N,N-дифенилантраниловой к-ты (I, к-та) с ω-диалкиламиноалкиламинами ф-лы $NH_2(CH_2)_nN(R)_2$, где R — алкил, синтезированы спазмолитически действующие β-диметиламинопропил- (т. кип. 230—240°/0,6 *мм*), γ-диметиламинопропил- (т. кип. 250°/1,5 *мм*, хлоргидрат т. пл. 95—98°) и γ-диэтиламинопропиламиды I (т. кип. 237—243°/1 *мм*); аналогично получен δ-N-пиперидинобутиламид-N-(2,4-ксилил)-N-фенилантраниловой к-ты. Э. Бамдас

58462 П. Соли глицинамида. Брус, Тислоу (Glycinamide salts. Bruce William F., Tislow Richard F.). Пат. США 2746901, 22.05.56

Предложен синтез тетразамещенных глицинамидов р-цией вторичных аминов с диалкиламидом хлоруксусной к-ты. При медленном добавлении 112 *г* хлорацетилхлорида при перемешивании и —20° к р-ру 202 *г* дипропиламина (I) в 500 *мл* толуола, выдерживании смеси в течение 8 час. при ~20°, отфильтровывании осадка I · HCl, промывке фильтрата водой, сушке и разгонке выделен дипропиламид хлоруксусной к-ты (II), т. кип. 90—92°/8 *мм*. К 10 *г* II в 25 *мл* бутанола добавлялось 7,9 *г* дибутиламина и 5,1 *г* $NaHCO_3$, смесь нагревалась при кипении 8 час.; после промывки водой и разгонки получен дибутилдипропилглицинамид (III), т. кип. 149—155°/5 *мм*. При медленном добавлении к 270 *мг* III при перемешивании 105 *мг* 93%-ной H_2SO_4, выдержке в течение 8 час., промывке эфиром (свободным от спирта) и сушке получен сульфат III, т. пл. 75—78°. При добавлении к замещ. глицинамидам 70%-ной $HClO_4$ и выдержке смеси при pH 6 образуются соответствующие перхлораты. Аналогично получены следующие $ClCH_2CONR_2$ (приводятся R и физ. константы): бутил, т. кип. 122—126°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4670, $d_{26,5}$ 1,005; изопропил, т. кип. 90—100°, т. пл. 48—50° (из горячего петр. эфира), а также следующие $R_2'CH_2CONR_2$ (приводятся R', R, физ. константы и в скобках соли и их т-ры плавления): бутил, бутил, т. кип. 130—140°/3 *мм* (сульфат, т. пл. 104—106°); бутил, этил, т. кип. 117—122°/3 *мм* (перхлорат, т. пл. 107—109°, сульфат,

т. пл. 104—106°); пропил, изопропил, т. кип. 108—112°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4480, d_{25} 0,8833 (перхлорат, т. пл. 148—150°); изобутил, этил, т. кип. 93—96°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4520, d_{25} 0,8794 (перхлорат, т. пл. 84—86°, сульфат, т. пл. 84—86°); бутил, изопропил, т. кип. 130—136°/3 *мм*, $n^{24}D$ 1,4518 (перхлорат, т. пл. 102—104°); пропил, пропил, т. кип. 112—113°/0,6—0,8 *мм* (сульфат, т. пл. 86—88°, перхлорат, т. пл. 114—116°); изобутил, пропил, т. кип. 98—99°, $n^{25}D$ 1,4530, d_{25} 0,892 (сульфат, т. пл. 90—91°; перхлорат, т. пл. 110—112°). Полученные соединения применимы в гинекологии. Ю. Кругляк

58463 П. **Способ получения продуктов взаимодействия вторичных аминов с хинонами. Гаусс, Петерсен, Домаг, Хакман** (Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten sekundärer Amine mit Chinonen. Gauss Walter, Petersen Siegfried, Domagk Gerhard, Hackmann Christian) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 967344, 7.11.57

Патентуется способ получения терапевтически активных этилениминохинонов-1,4 нагреванием *n*-хинонов с α,β-алкилениминами в нейтр. р-рителях при 20° или при слабом нагревании. К холодной взвеси 1 моля *n*-бензохинона в 2 *л* спирта приливают 1 моль этиленимина или 2-метилэтиленимина и через 10—15 мин. отделяют 2,5-*бис*-этиленимино)- (выход 30 *г*, т. пл. 201—202° (разл., из CH_3OH-хлф.)) или 2,5-*бис*-(2-метилэтиленимино)- (выход 18,6 *г*, т. пл. 166—167° (разл., из CH_3OH))-бензохиноны-1,4. Аналогично получают 6-этилениминохинолинхинон-5,8, т. пл. 161,5—162° (разл., из этилацетата) и (50 час., 20°) 2-этиленимино- (т. пл. 173,5—178,5° (разл., из CH_3OH-хлф.)) и 2-метил-3-этиленимино- (т. пл. 127—130° (разл., из CH_3OH-хлф.))-нафтохиноны-1,4. Полученные в-ва могут найти применение для борьбы с ростом раковых опухолей. Э. Бамдас

58464 П. **Способ получения 1-окси-2-метил-4-ациламинонафталинов. Трумпельт** (Verfahren zur Herstellung von 1-Oxy-2-methyl-4-acyl-aminonaphthalinen. Trumpelt Werner) [Nordmark — Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1002001, 18.07.57

Обладающие антигеморрагич. свойствами 1-окси-2-метил-4-ациламинонафталины (I) получают при восстановительном ацилировании 2-метил-1,4-нафтохинонмонооксима-4 (II). II получают из 2-метил-1,4-нафтохинона и $NH_2OH \cdot HCl$ в спирте. Смесь 15 *г* II, 30 *г* воды, 120 *г* лед. CH_3COOH и 30 *г* $(CH_3CO)_2O$ постепенно в течение часа обрабатывают при охлаждении льдом 30 *г* Zn-пыли ($\leqslant 20°$). Перемешивают при т-ре 20° еще 1 час и нагревают до 100°. Смесь фильтруют в горячем состоянии и к фильтрату прибавляют при перемешивании 4 *л* воды. Получают 1-окси-2-метил-4-ацетаминонафталин, т. пл. 205° (из сп.-воды). Аналогично получают 1-окси-2-метил-4-сукциниламинонафталин, т. пл. 193° (из сп.-воды). М. Каплун

58465 П. **Получение замещенных пиридинов. Мейхан, Ступс** (Making substituted pyridines. Mahan John E., Stoops Charles E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2749348, 5.06.56

Приводится улучшенный метод получения замещ. пиридинов конденсацией альдегидов или кетонов с NH_3. Р-цией 170 *г* паральдегида и 173 *г* NH_3 в 211 *мг* воды в бомбе при покачивании при 272—278° в атмосфере N_2 в течение 3 час. в отсутствие катализатора или в течение 30 мин. в присутствии катализатора (этансульфокислота), экстракции и разгонке выделен 2-метил-3-этилпиридин с выходом 59% (без катализатора) и 68% (с катализатором). Для подобных р-ций рекомендуется: брать карбонилсодержащие соединения с 1—6 атомами С, водн. или жидкий NH_3, сульфокислоты с 1—10 атомами С или аминные соли сульфокислот в кол-ве 0,05—10 вес.%; мол. соотношения NH_3 и карбонилсодержащего соединения поддерживать от 1 : 1 до 12 : 1; т-ру р-ции 167—334°; давление — достаточным для того, чтобы поддерживать реагирующую смесь в жидкой фазе. Замещ. пиридины могут быть использованы, напр., как полупродукты. Ю. К.

58466 П. **Изоникотиноиламинобигуанид. Хаммер** (Isonicotinoylaminobiguanide. Hammer Henry F.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2753354, 3.07.56

Азид изоникотиновой к-ты с 1 *экв* дициандиамида в метанольном р-ре (кипячение 9 час.) или в разб. р-ре HCl образует активный против микроорганизмов изоникотиноиламинобигуанид, т. пл. 145—145,5° (из воды). Э. Бамдас

58467 П. **Некоторые аддукты никотинамида и низших галоидированных альдегидов. Хилл** (Certain halogenated lower alkanal adducts with nicotinamide. Hill John A.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2755283, 17.07.56

При взаимодействии насыщ. водн. р-ра хлоральгидрата (I) с 1 *экв* никотинамида (несколько минут при 20°, затем 3 часа при 5°) образуется аддукт, т. пл. 90—91°, обладающий терапевтич. свойствами I, не гигроскопичный и без запаха. Бромальгидрат дает аналогичное соединение. Э. Бамдас

58468 П. **Замещенные алкилпиперидины. Спербер, Папа** (Substituted alkyl piperidines. Sperber Nathan, Papa Domenick) [Schering Corp.]. Пат. США 2739969, 27.03.56

Патентуются производные пиперидина, имеющие группировки RR′C-связь — фенил, хлорфенил, метоксифенил, бензил, циклогексенил и низшие алкилы) и $(R'')_n$, где R″ — низший алкил, $n = 1—3$; кроме того, при N может быть в качестве заместителя низший алкил, а также их четвертичные соли и соли с к-тами. Соединения эти обладают длительными антиспастич. и блокирующими парасимпатич. систему свойствами. Р-р 33 *г* этилового эфира 6-метилникотиновой к-ты (I) в 50 *г* метил-*n*-толуолсульфоната нагревают при 100° 15 мин., разбавляют бензолом и получают метилтолуолсульфонат I, т. пл. 119—121°, который растворяют в абс. спирте и восстанавливают H_2/PtO_2. Выделяют этиловый эфир 6-метил-N-метилпипекотиновой к-ты (II), т. кип. 94—96°/9 *мм*. К C_6H_5MgBr, приготовленному из 12 *г* Mg и 80 *г* C_6H_5Br, прибавляют 21 *г* II, кипятят 10 час., разлагают слабой HCl и выпавший хлоргидрат отфильтровывают, выделяют 50%-ным р-ром NaOH основание и извлекают бензолом 6-метил-N-метил-3-пиперидилдифенилкарбинол (III), т. пл. 112—113°, хлоргидрат (ХГ) — белые кристаллы. Нагревают 16 *г* III с 200 *мл* 40—60%-ной H_2SO_4 10 час., выливают на лед, подщелачивают NaOH и извлекают эфиром 6-метил-N-метил-3-бензгидрилиденпиперидин (IV), т. кип. 155—160°/1 *мм*, ХГ, т. пл. 246—247°, йодметилат, т. пл. 204—205°, бромметилат, т. пл. 219—220°. При восстановлении IV H_2 + скелетный Ni при 100 *атм* и 125° получают 6-метил-N-метил-3-бензгидрилпиперидин, т. кип. 154—158°/0,5 *мм*, т. пл. 108—109° (ниже ПДФ — пиперидилдифенилкарбинол; БП — бензгидрилиденпиперидин). Из I и этилтолуолсульфоната получают 6-метил-N-этил-3-ПДФ, т. пл. 100—101°, дегидратация которого приводит к 6-метил-N-этил-3-БП, т. кип. 162—166°/1—2 *мм* с последующим гидрированием в 6-метил-N-этил-3-бензгидрилпиперидин, т. кип. 156—160°/1 *мм*. 6-метил-N-изопропил-3-ПДФ, т. пл. 143—144°, 6-метил-N-изопропил-3-БП, т. кип. 168—172°. Из этил-6-*н*-пропил-никотината с метилтолуолсульфонатом получают этил-6-*н*-пропил-N-метилпипекотат, а из него 6-*н*-пропил-N-метил-3-БП, т. кип. 170—175°/2 *мм*; 6-*н*-пропил-N-этил-3-БП, т. кип. 169—172°/1,5 *мм*; 6-изобутил-N-метил-3-БП, т. кип. 173—177°/1,5 *мм*; 6-изобутил-N-этил-

3-БП, т. кип. 178—181°/1,5 *мм*; 6-изобутил-N-изопропил-3-БП, т. кип. 182—185°/2 *мм*; 4-метил-N-метил-3-БП, т. кип. 157—161°/1 *мм*; 4-этил-N-метил-3-БП, т. кип. 163—165°/1,5 *мм*; 2,4-диметил-N-метил-3-БП, т. кип. 165—168°/1,5 *мм*; 2,6-диметил-N-метил-3-БП, т. кип. 152—157°/1 *мм*, йодметилат, т. пл. 229—230°; 2,6-диметил-N-изопропил-3-БП, т. кип. 155—159°/1 *мм*. Этиловый эфир 5,6-диметил-2-оксиникотиновой к-ты превращают $POCl_3$ в 2-хлорпроизводное, дегалоидируют H_2 + + Pd/C, переводят в 5,6-диметил-N-метил-3-ПДФ, который дегидратируют в 5,6-диметил-N-метил-3-БП, т. кип. 164—169°/1,5 *мм*. Из этил-2-метилнипекотата получают 2-метил-N-метил-3-БП, т. кип. 160—165°/1 *мм*; из этил-5-метилникотината приходят к 5-метил-N-метил-3-БП, т. кип. 156—161°/1,5 *мм*. Далее описаны: 4-метил-5-этил-N-метил-3-БП, т. кип. 167—170°; 4,6-диметил-N-метил-3-БП, т. кип. 152—154°/1,5 *мм*. При действии хлорангидрида 6-метил-N-метилнипекотиновой к-ты на $C_6H_6 + AlCl_3$ получен кетон, т. кип. 135—138°/1 *мм*, а из него с C_3H_7Li 1-фенил-1-(6-метил-N-метил-3-пиперидил)-бутанол-1, т. пл. 127—128°, при дегидратации которого выделен 1-фенил-1-(6-метил-N-метил-3-пиперидилиден)-бутан, т. кип. 141—144°/2 *мм*. Аналогично: 1-*n*-хлорфенил-1-(6-метил-N-метил-3-пиперидилиден)-бутан, т. кип. 148—151°/2 *мм*; 1-*n*-метоксифенил- 1-(6-метил- N-метил- 3-пиперидилиден)-бутан, т. кип. 149—153°/1,5 *мм*; 2,4,6-триметил-N-метил-3-БП, т. кип. 169—173°/0,5 *мм*; 3-этил-N-метил-4-БП, т. кип. 160—164°/1,5 *мм*; 4,6-диметил-5-этил-N-метил-3-БП получен, исходя из 4,6-диметил-5-этил-3-циан-2-пиридона, т. кип. 167—171°/1 *мм*. При действии на 6-метил-N-метил-3-бензоилпиперидин Δ^1-циклогексенилхлорида через Li-производное, с последующей дегидратацией карбинола получают фенил-Δ^1-циклогексенил-6-метил-N-метилпиперидилиденметан, т. кип. 160—162°/1—2 *мм*; фенилбензил-6-метил- N-метил- 3-пиперидилиденметан, т. кип. 162—165°/1—2 *мм*; 6-пропил-N-метил-4-БП, т. кип. 169—172°/1,5 *мм*; 2,6-диметил-N-этил-3-БП, т. кип. 156—158°/1 *мм*, йодметилат, т. пл. 259—260°. При конденсации этилового эфира пировиноградной к-ты с цианацетамидом получают этил-6-метилникотинат, из него 6-метил-N-метил-4-ПДФ, т. пл. 172—173°; 6-метил-N-метил-4-БП, т. кип. 151—153°/0,5 *мм*, метилметосульфат, т. пл. 181—182°; 2,6-диметил-N-метил-4-БП, т. пл. 111—112° (из петр. эф.); 6-изопропил-N-метил-3-БП, т. кип. 169—173°/1 *мм*; 2-этил-N-метил-3-БП, т. кип. 163—167°/1 *мм*; 2-изопропил-N-метил-3-БП, т. кип. 172—176°/1 *мм*; 2,6-диэтил-N-метил-3-БП, т. кип. 164—167°/1 *мм*; 2,6-диэтил-N-этил-3-БП, т. кип. 168—171°/1 *мм*; 2,6-диизопропил-N-метил-3-БП, т. кип. 170—174°/1 *мм*. К холодному р-ру 145 *г* этилового эфира β-валина в 1 *л* абс. спирта прибавляют 100 *г* этилакрилата, через 2 дня отгоняют и выделяют эфир N-2-карбэтоксиэтил-β-валина, т. кип. 135—138°/3 *мм*, который затем в метаноле с CH_2O и Pd/C гидрируют и выделяют эфир N-метил-N-2-карбэтоксиэтил-β-валина, последний циклизуют Na в ксилоле с образованием этилового эфира 6,6-диметил-N-метил-4-кетонипекотиновой к-ты, его восстанавливают $H_2 + PtO_2$ в 4-окси-соединение, которое дегидратируют при 150° $KHSO_4$ в 6,6-диметилареколин, последний восстанавливают $H_2 + PtO_2$ в этил-6,6-диметилнипекотат, т. кип. 105—107°/8 *мм*. После N-метилирования, через фенилирование C_6H_5Li и дегидратацию получают 6,6-диметил-N-метил-3-БП, т. кип. 167—171°/1 *мм*; аналогично получают эфир N-метил-N-2-карбэтоксипропил-β-валина, т. кип. 134—138°/2 *мм*, который затем циклизуют Na в ксилоле в эфир 2,6,6-триметил-N-метилнипекотиновой к-ты. Его превращают через дифенилкарбинол в 2,6,6-триметил-N-метил-3-БП, т. кип. 171—174°/1 *мм*. Кроме того, упомянуты еще 32 представителя указанных групп соединений без приведения констант. О. Магидсон

58469 П. Получение некоторых оксазинов и пиперидинолов. Шмидл (Process for preparation of certain oxazines and piperidinols. Schmidle Claude J.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2775590, 25.12.56

При нагревании смесей α-хлоркумола (I), CH_2O и RNH_2 образуются легко разделяемые смеси 3-R-6-метил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазинов (II) и N-R-4-фенил-4-оксипиперидинов (III), применяемых как анальгетич. и снотворные в-ва и для других целей. Способ иллюстрирован примерами получения **II** и **III**, где R = H (а), R = CH_3 (б), R = *n*-C_6H_{11} (в) и R = $C_6H_5CH_2$ (г). К 31 ч. 28%-ного NH_3 постепенно, при ~30° добавляют 185 ч. 37%-ного CH_2O, затем 14 ч. NH_4Cl и 77 ч. I, нагревают 6 час. при 100°, разбавляют 300 *мл* воды, извлекают толуолом, подщелачивают NH_3 и извлекают толуолом смесь **IIа** и **IIIа**, которую разгоняют и получают IIа, выход 16 *г*, т. кип. 80—90°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5278. Аналогично получают (указаны в-во, т. кип. в °С/*мм* и $n^{25}D$ или т. пл. в °С): **IIб**, 93—95/1,6, 1,5305; **IIIб**, 113—115 (из толуола); **IIв**, 130—140/0,2, 1,5148; **IIIв**, 97-99 (из C_7H_{16}); **IIг**, 150—153/0,25, 1,5666; **IIIг**, 105— 107 (из C_7H_{16}). При аналогичной р-ции (16 час., 97—98°) I с β-фенилэтиламином получен 1-(β-фенилэтил)-4-фенил-4-оксипиперидин, т. пл. 99—101° (из C_7H_{16}), хлоргидрат пропионата, т. пл. 209—210°. Э. Б.

58470 П. 1-замещенные 3-(5-нитро-2-тиазолил)-мочевины. О'Нилл, Бассо, Пфистер III (1-substituted, 3-(5-nitro-2-thiazolyl) ureas. O'Neill Robert C., Basso Arthur J., Pfister Karl III) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2755285, 17.07.56

При р-ции 2-амино-5-нитротиазола (I) с X-C-NR или X-C(Cl)NRR′ (X = N или S, R и R′ = алкил, алкенил или аралкил) образуются бактерицидные 1-R- (или 1-RR′)-3-(5-нитротиазолил-2)-мочевины (II). К 0,3 *л* толуола, содержащего 17 *г* CH_3NCO, добавляют 28,8 *г* I, кипятят 20 час. и отделяют II, где R = CH_3, выход 99,4%, т. пл. 243,5° (разл.); аналогично получают II, где R = C_2H_5, т. пл. 228° (разл.); R = C_4H_9, R = $C_{11}H_{23}$ и R = аллил. В р-р 14,5 *г* I в 0,1 *л* CH_2Cl_2 вносят $ClCON(CH_3)_2$, кипятят 2,5 часа и получают 1,1-диметил-3-(5-нитротиазолил-2)-мочевину, т. пл. 164—165°. Э. Бамдас

58471 П. Способ получения замещенных 1,2,4-триазинов. Метце (Verfahren zur Herstellung von substituierten 1,2,4-Triazinen. Metze Reinhold). Пат. ГДР 13175, 3.05.57

Замещенные 1,2,4-триазины, которые могут применяться как лекарственные в-ва или полупродукты их синтеза, получают действием NH_3 под давлением на моноацетилгидразоны алифатич., ароматич., аралифатич. и гетероциклич. 1,2-дикетонов в безводн. спирте. 14,2 *г* моноацетилгидразона диацетила нагревают 9 час. в запаянной трубке при 140° с 3,4 *г* NH_3 в 100 *мл* абс. спирта (I). I и воду отгоняют, остаток перегоняют в вакууме и получают 3,5,6-триметил1,2,4-триазин с 91%-ным входом, т. кип. 96°/14 *мм*, т. пл. 49—51°. 7 *г* ацетилбензоилмоноантроноилгидразона нагревают с 2 *г* NH_3 в 100 *мл* I в трубке 12 час. при 160°, получают 6-метил-5-фенил-3-(*о*-аминофенил)-1,2,4-триазин с 73%-ным выходом, т. пл. 144°. По аналогичной методике получают следующие замещ. 1,2,4-триазины общей ф-лы RC = NN = CR‴N = CR′ (указываются заместители, т-ра кипения при 14 *мм* рт. ст. и т-ра плавления): 5,6-диметил, 88°/14 *мм*, 5—6°; 5,6–диметил-3-этил, 102°, (—6°)—(—4°); 5,6-диметил-3-фенил, —, 82°; 6-метил-5-этил, 96°, —; 3,6-диметил-5-этил,102°, 46—47°; 6-метил-3,5-диэтил, 110°, 11—12°; 6-метил-5-этил-3-фенил, —; 122°; 5,6-диэтил, 105°, —; 3-метил-5,6-диэтил, 109°, 19°; 3,5,6-триэтил, 118°, —; 5,6-диэтил-3-фенил, —, 56°; 6-метил-5-фенил, —, 96°; 3,6-диметил-5-фенил, —, 102°; 6-метил-3-этил-5-фенил, —, 64°; 6-метил-3,5-дифенил, —,

104—106°; 5,6-диметил-3-оксиметил, —, 98°; 5,6-диметил-3-(*n*-нитробензил), —, 91°; 6-метил-5-фенил-3-(β-пиридил), —, 126°; 3-метил-5,6-дифенил, —, 92°; 5,6-диметил-3-(2,4-диметилтиазолил-(5)), —, 116°; 5,6-диметил-3-α-фурил, —, 101°; 5,6-диметил-3-(кумаронил-(2)), —, 177°; 5,6-диметил-3-α-пиррил, —, 216°; 6-метил-5-этил-3-α-пиридил, —, 82°; 5,6-диметил-3β-пиридил, —, 99°; 5,6-диметил-3γ-пиридил, —, 125°; 5,6-диметил-3α-хинолил, —, 185°. К. Склобовский

58472 П. **1-нитрозо-2-имидазолидон и его получение.** Майкелс (1-nitroso-2-imidazolidone and process. Michels Julian G.) [The Norwich Pharmacal Co]. Пат. США 2776979, 8.01.57

Для получения 1-амино-2-имидазолидона (I), промежуточного продукта при синтезе N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-1-амино-2-имидазолидона (II), эффективного агента для лечения животных, зараженных *Salmonella typhosa, S. Choler* или *Streptococcus pyogens*, продолжен 1-нитрозо-2-имидазолидон (III); получение II из III отличается тем, что I не выделяют из р-ра. III получен действием 3,5 *г* $NaNO_2$ на р-р 4,2 *г* 2-имидазолидона в 50 *мл* 1 н HCl (~0°, ~1 час), выход 3,6 *г* (61%), т. пл. 95° (разл.). II синтезируют восстановлением 3,6 *г* III 4,4 *г* Zn-пыли в 150 *мл* 10%-ной HCl (2—10°) с последующим отделением от избытка Zn; к полученному р-ру I прибавляют р-р 4,5 *г* 5-нитрофурфурола в спирте (~20°); выход II 4,75 *г* (68%), т. пл. 261—263° (разл., из CH_3NO_2). К. Смирнов

58473 П. **Способ получения основных производных пиразолона.** Вигерт (Verfahren zur Herstellung basischer Pyrazolonderivate. Wiegert Ernst) [Chem. pharm. Fabrik Dr. Hermann Thiemann G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 967074, 3.10.57

Конденсацией 1-фенил-2,3-диметилпиразолона-5 (I) с пиридин-2- (II) или пиридин-4-альдегидами или с 6-метилпиридин-2-альдегидом в присутствии конц. к-т получают анальгетич. и спазмолитич. активные соединения ф-лы R_2CHR' (III*а—в*; где R = 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-ил-4; *а* R' = пиридил-4, *б* R' = пиридил-4, *в* R' = 6-метилпиридил-2). Взвесь 40 *г* I в 40 *г* HCl (*d* 1,19) и 11 *г* II нагревают 1 час при 90—95°, разбавляют водой, подщелачивают NH_3 и отделяют IIIа, выход 85%, т. пл. 212° (из ацетон-сп.). Аналогично, но в присутствии конц H_2SO_4 получают **IIIб**, выход 80%, т. пл. 242° (из бзл.-петр. эф.) и **IIIв**, т. пл. 204°. Э. Бамдас

58474 П. **Способ получения оксиалкилксантинов.** Штолль, Шмид (Verfahren zur Herstellung von Oxyalkyl-xanthinen. Stoll Willy, Schmid Erich) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц, пат. 314636, 15.08.56

1,3-диалкилксантины конденсируются с алкандиолами или галоидгидринами в присутствии щел. катализаторов в диуретич. действующие 7-оксиалкилпроизводные. В качестве примеров приведены синтезы 1,3-диэтил- (I), 1-метил-3-этил- (II), 1-этил-3-*н*-пропил- (III) и 1,3-ди-*н*-бутил- (IV) -7-(β-оксиэтил)-ксантины и 1,3-ди-*н*-пропил-7-(δ-оксибутил)-ксантин (V). К р-ру 41,6 *г* 1,3-диэтилксантина в 0,2 *л* 1 н. NaOH добавляют 17 *г* $ClCH_2CH_2OH$ и 180 *мл* воды, нагревают 5 час. при 130—140°, нейтрализуют содой, концентрируют и получают I, т. пл. 131—133° (из сп.). Аналогично получают (указаны в-во и т. пл. в °С) **II**, 127,5—130; **III**, 120,5—122; IV, 89—91 (из ацетона) и **V**. Э. Бамдас

58475 П. **Четвертичные соли белладонина и способ их получения.** Готовый, Якоби, Кюснер (Quaternary salts af belladonnine and method of making them. Hotory Rudolf, Jacobi Ernst, Kuessner Willi) [E. Merck Chemical Works.]. Пат. США 2734062, 7,02.56

Четвертичные соли белладонина (I) общей ф-лы: $C_{34}H_{42}O_4N_2 \cdot mRX \cdot n \cdot H_2O$, где $m = 1—2$; R — алкил, аралкил с 1—5 атомами С; X — J, Br; $n = 1—8$. Исходными продуктами являются: I или его предшественники — тропин и псевдотропин. Соединения эти растворимы в воде, метаноле, спирте в УФ-спектре имеют 2 характеристич. максимума в пределах 258—259 и 261—262 *мμ*. 3,2 *г* I с избытком CH_3J в эфире при длительной выдержке при 20° образуют 4 *г* I-*бис*-йодметилата, $C_{36}H_{48}O_4N_2J_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, т. пл. 290° (из воды) $E^{1\,см}_{1\%} = 6,6$ для λ 258 *мμ* и 6,0 для λ 261 *мμ*. Аналогично получают 2,4 *г* I-*бис*-йодэтилата $C_{38}H_{52}O_4N_2J_2$, т. пл. 286°, I-*бис*-бромэтилат, т. пл. 98—101°: I-монобромэтилат, т. пл. 243—244°. При кипячении 13,8 *г* I с 27 *г* изопропилйодида в 30 *мл* бензола 3 часа получают 3,1 *г* I-*бис*-йодизопропилата. Аналогично из 4 *г* I и 9,7 *г* изоамилйодида в 40 *мл* ксилола при кипячении 4 часа получают I-*бис*-йодизоамилат, т. пл. 234—236°, 5,4 *г* I с 25 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 100 *мл* бзл. 6 час. образует 6 *г* I-*бис*-метилметосульфата, т. пл. 124—126°. 5 *г* бромэтилата апоатропина нагревают несколько мин. до 180°. Плав перекристаллизовывают из смеси ацетона с водой и получают 0,8 *г* I-*бис*-бромэтилата. 25 *г* бромистого N-этилтропинина нагревают при перемешивании с 30 *г* смеси α и β-изатроповых к-т с 20 *мл* воды при 100°. Получают 10 *г* I-*бис*-бромметилата, т. пл. 98—101°. Соединения эти обладают курареподобным действием, превосходящим *d*-турбокурарин. О. Магидсон

58476 П. **Малеаты протовератрина А и протовератрина В.** Стюарт (Maleate salts of protoveratrine. A and protoveratrine B. Stuart Elmer H.) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2753340, 3,07.56

При добавлении ацетонового р-ра малеиновой к-ты к р-рам протовератринов А (I) или В (II) в CH_2Cl_2 или р-цией компонентов в водн. р-ре образуются устойчивые водорастворимые малеаты I, т. пл. 241,5° (разл.) $[\alpha]^{20}D$ —37,6° (*c* 1, C_5H_5N), и II, т. пл. 222,2° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —27,3° (*c* 1, C_5H_5N), соответственно, сохраняющие фармакологич. свойства исходных алкалоидов. Способ пригоден для получения малеатов из неочищ. смеси алкалоидов. Э. Бамдас

58477 П. **Способ получения тестостерона и его эфиров.** Эрколи, Руджьери (Method for the preparation of testosterone and its esters. Ercoli Alberto, Ruggieri Pietro de) [Francesco Vismara Societa per Azioni]. Пат. США 2742485, 17.04.56

Для получения тестостерона (I) обрабатывают Δ^4-андростендион-3,17 (II) ацетонциангидрином с образованием Δ^4-андростенциан-17-ол-17-она-3 (III), который в присутствии кислого катализатора и этерифицирующего агента (ортомуравьиный эфир) превращают в 3-енольный эфир III. Последний, после обработки в кипящем алифатич. спирте, содержащем 2—4 атома С, щел. металлом, теряет CN и образует 3-енольный эфир I (IV); последний при подкислении щел. спирт. р-ра и разбавлении кипящей водой дает I. При обработке IV ангидридом циклопентилпропионовой к-ты в присутствии C_5H_5N (V) получают 17-ацильное производное IV, которое осторожным кипячением в ацетоне в присутствии следов минер. к-ты и воды гидролизуют в 17-ацильный эфир I. Вместо 3-енольного эфира можно употребить 3-циклический гликолькеталь. Смешивают 14,8 *г* II и 21 *мл* ацетонциангидрина при легком нагревании. Через 2 часа отфильтровывают кристаллич. смесь эпимеров III, т. пл. 178°. Выход 15,6 *г* (96%). УФ-спектр поглощения $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (в сп.); lg *E* 4,20. В 200 *мл* бензола суспендируют 15,6 *г* III, отгоняют 100 *мл* бензола, прибавляют при 65° 17,6 *г* ортомуравьиного эфира, 9 *мл* абс. спирта и 0,8 *мл* 7%-ной HCl в абс. спирте. Через 15 мин. взятая проба плавится при 207° (разл.) и указывает на наличие 3-еноэтилового эфира III (смесь эпимеров). Не выделяя продукта, че-

рез 45 мин. охлаждают, прибавляют 0,14 *мл* **V** и выпаривают досуха в вакууме, остаток в р-ре 0,5 *г* Na в 400 *мл* сухого *н*-пропилового спирта нагревают до кипения и обрабатывают 15 *г* Na в кусочках в течение 40 мин., подкисляют 2 н. HCl, разбавляют кипящей водой, отгоняют в вакууме бо́льшую часть пропилового спирта. По охлаждении выделяют 13,1 *г* (98%) **I**, т. пл. 149—151°. Для получения 3-енолэтилового эфира **I** р-р в пропиловом спирте после обработки Na разбавляют горячей водой и оставляют кристаллизоваться. Выход 15 *г* (92% на **II**), т. пл. 119—121°. К-ру 1 *г* **IV** в 10 *мл* **V** прибавляют 7 *мл* пропионового ангидрида. Через 8 час. разбавляют водой и выделяют 1,03 *г* пропионата **IV**, т. пл. 156° (из ацетона). Растворяют 1 *г* неочищ. пропионата **IV** в 10 *мл* ацетона, прибавляют 5 капель конц. HCl и нагревают при 100° 5 мин. При разбавлении горячей водой получают 850 *мг* кристаллич. пропионата **I**, т. пл. 121°. Аналогично получают ацетат 3-енолэтилового эфира, т. пл. 128—130° (из CH_3OH + + следы **V**), а из него ацетат **I**, т. пл. 137—139°; β-циклопентилпропионат **IV**, т. пл. 90—91° (из CH_3OH), после гидролиза получают β-циклопентилпропионат **I**, т. пл. 99—101° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +90° (1; хлф.); валерианат **IV**, т. пл. 103—104°; валерианат **I**, т. пл. 101—102° (из эф. +петр., эф.); $[\alpha]^{27}D$ +97,50° (1; хлф.). Суспендируют 1,56 *г* **III** в 60 *мл* C_6H_6, отгоняют 10 *мл* бензола, прибавляют 2,16 *г* $C_6H_5CH_2OH$ + 50 *мг* *n*-толуолсульфокислоты, кипятят 24 часа, возвращая непрерывно конденсат через P_2O_5 обратно в колбу, нейтрализуют *n*-толуолсульфокислоту несколькими каплями **V**, отфильтровывают остатки **III**, фильтрат выпаривают в вакууме досуха. Получают после кристаллизации из смеси CH_3OH + петр. эфир 3-енолбензиловый эфир **III** (**VI**), т. пл. 199—200°. После обработки **VI** Na в пропиловом спирте выделяют без подкисления 3-енолбензиловый эфир **I**, т. пл. 152—155° (из сп. + +следы **V**). Аналогично из суспензии 1,56 *г* **III** в 50 *мл* C_6H_6, 2 *мл* этиленгликоля + 50 *мг* *n*-толуолсульфокислоты получают 1630 *мг* 3-этиленгликолькеталя **III**, т. пл. 187° (разл.), после обработки Na в пропиловом спирте получают 3-этиленгликолькеталь **I**, т. пл. 180—181° (из сп. + следы **V**); 1,5 *г* последнего обрабатывают смесью 15 *мл* пропионового ангидрида + 15 *мл* **V**, получают 1,570 *г* 3-этиленгликолькетальпропионата **I**, полиморфные кристаллы, т. пл. 176° и 208—209°. О. М.

58478 П. **Аддукты малеинового ангидрида и $\Delta^{16,20}$-стероидов. Мейжер, Мюллер** (Maleic anhydride adducts of $\Delta^{16,20}$ steroids. Mazur Robert H., Mueller George P.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2753343, 3.07.56

Взаимодействием 3,20-диацетоксипрегнатриена-5,16,20 или 3,20-диацетоксипрегнатетраена-3,5,16,20 (**I**) с малеиновым ангидридом в C_6H_6 (1 час при 99—100°, затем 16 час. при 20°), разбавлением реакционной смеси эфиром и отгоном р-рителя синтезированы регулирующие кровяное давление ангидриды 1,2,3,4,4а,4в,5,6,6а,8,9,10,10а,11а,11в,12-гексадекагидро- (т. пл. 241—243°) и 3,4,4а,4в,5,6,6а,8,9,10,10а,11а,11в,12-тетрадекагидро- (т. пл. 214°)-2,7-диацетокси-4а,6а-диметил-11Н-нафто (2,1-а)-флуорендикарбоновых-9, 10 к-т. 20 *г* прегнадиен-4,16-диона-3,20 и 2 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ (**II**) в 460 *г* изопропенилацетата (**III**) кипятят 7 час., отгоняя образующийся ацетон, добавляют 2 *г* **II** и 230 *г* **III**, отгоняют р-ритель почти досуха, остаток растворяют в C_6H_6, промывают р-ром $NaHCO_3$ и выделяют **I**, т. пл. 125—128° (из бзл.-циклогексана). Э. Бамдас

58479 П. **Получение кортизона. Джулиан, Кол, Мейер, Карпел** (Preparation of cortisone. Julian Percy L., Cole John Wayne, Meyer Edwin W., Karpel William J.) [The Glidden Co]. Пат. США 2752339, 26.06.56

Патентуется ряд частичных синтезов 4-прегнен-17α-21 диолтриона 3,11,20 — кортизона (**I**) и его 21-моноацетатного производного (**II**). Основным исходным продуктом является 16,17-оксидопрегнан-3α-ол-11,20-дион (**III**). Стадии процесса: превращение 16,17-оксидогруппы в 17α-оксигруппу обработкой HBr с последующим удалением Br восстановлением скелетным Ni, 2) образование 21-ацилоксигруппы введением брома в 21-положение с последующей обработкой солями карбоновых к-т (К-ацетат, формиат, бензоат и т. п.) для замещения брома на ацилоксигруппу, 3) окисление 3α-оксигруппы в кетогруппу и 4) введение двойной связи в положение 4—5 бромированием 3-кетосоединения в 4 положении с последующим удалением HBr. Описаны различные варианты порядка получения отдельных промежуточных в-в. Свободный **I** получают простым гидролизом **II**. Получение **III**: р-р 50 *г* ацетата 16-прегнен-3α-ол-диона-11,20 (**IV**) в 1500 *мл* CH_3OH охлаждают до 15° и обрабатывают 75 *мл* охлажд. 4 н. NaOH, затем при охлаждении добавляют 150 *мл* холодной 30%-ной H_2O_2. Смесь выдерживают при —5° в течение 40 час., отфильтровывают, фильтр и остаток промывают 75 *мл* CH_3OH. Фильтрат разбавляют 5 *л* воды, содержащей 1 *кг* NaCl. Смесь охлаждают до окончания кристаллизации и отфильтровывают, кристаллы промывают 3 *л* дистил. воды до нейтр. р-ции и высушивают при 50°. Выход 42 *г* т. пл. 220—223°. Ацетат 16,17-оксидопрегнан-3α-ол-диона-11,20 (**V**): 42 *г* **III** растворяют в 126 *мл* перегнанного C_5H_5N и обрабатывают при охлаждении 42 *г* перегнанного $(CH_3CO)_2O$. Смесь оставляют стоять при ~20° 12—15 час., отфильтровывают и добавляют небольшими порциями воду до суммарного объема 336 *мл*. Продукт отфильтровывают, промывают дистил. водой и сушат. Выход ~46 *г*, т. пл. 147—149°. 21-моноацетат 16,17-оксидопрегнан-11,20-дион-3α,21-диола (**VI**): к р-ру 4 *г* **V** в 40 *мл* CH_3COOH и 40 *мл* $CHCl_3$ при 20° прибавляют 4 *мл* 32%-ной HBr в CH_3COOH. После 10-минутной выдержки быстро добавляют р-р 1,76 *г* Br в 18 *мл* CH_3CO-OH, оставляют стоять 20 мин. при ~20°, упаривают в вакууме, растворяют в эфире, охлаждают и фильтруют. Получают 3,38 *г* 21-бромпроизводного (**VII**) (т. пл. 224—230°, с разл.). Последний обрабатывают при ~20° смесью 27 *мл* C_6H_6 и 72 *мл* CH_3OH, содержащей 1,9 *г* безводн. HBr, в течение 12 час. Смесь разбавляют водой, экстрагируют эфиром и промывают водой до нейтр. р-ции. Р-р упаривают в вакуме, растворяют в 90 *мл* сухого ацетона и нагревают с 15 *г* безводн. ацетата К 5 час.; смесь упаривают, осаждают водой и фильтруют. Сухой продукт после кристаллизации из сп. содержит 1,78 *г* **VI**, т. пл. 230° (после перекристаллизации из этилацетата, т. пл. 234°—235°). Ацетат 16,17-оксидопрегнан-21-ол-триона-3,11,20 (**VIII**): смесь 1,0 *г* **VI**, 1 *мл* воды и 40 *мл* CH_3COOH перемешивают при 25° и добавляют по каплям в течение 20 мин. 0,25 *г* CrO_3, 1 *мл* воды и 19 *мл* CH_3COOH. После 5 мин. выдержки прибавляют 100 *мл* воды. Полученный р-р охлаждают, выделившиеся кристаллы отфильтровывают и сушат. Выход 0,57 *г* **VIII**, т. пл. 130—131° (из водн. ацетона). 21-моонацетат прегнан-17α,21-диол-триона-3,11,20 (**IX**): а) р-р 0,5 *г* **VIII** в 2,5 *мл* CH_3COOH охлаждают до 18° и обрабатывают 0,5 *мл* 32%-ной HBr в CH_3COOH 10 мин. при 18°. Смесь упаривают в вакууме и обрабатывают безводн. эфиром до начала кристаллизации. Бромгидрин отфильтровывают, сушат в вакууме и обрабатывают в течение 2 час. 1 *г* скелетного Ni и 18 *мл* спирта. После фильтрации и упаривания получают ацетат дигидрокортизона, т. пл. 228° (из водн. сп.). 21-моноацетат 4-бромпрегнан-17α-21-диол-триона-3,11,20 (**X**): р-р 2,02 *г* **IX** (т. пл. 230°) в 100 *мл* CH_3COOH, содержащий 0,576 *мл* 0,678 н. HBr, обрабатывают 5 мин. 10,1 *мл* 0,99 н. р-ра брома в CH_3COOH, содержащей 0,41 *г* безводн. ацетата Na.

Смесь разбавляют 240 *мл* воды и оставляют стоять 1 час. Белый кристаллич. продукт отделяют фильтрацией, промывают 50 *мл* 30%-ной водн. CH_3COOH и затем 250 *мл* воды и сушат при 50°. Выход 1,98 *г*, уд. вращение +95° в ацетоне. При стоянии из маточника выделяются еще 90 *мг* в-ва. После очистки уд. вращение +98° —100°. 4-прегнен-17α,21-диол-3,11,20-трион-21 моноацетат 10,3 *г* X растворяют в смеси 396 *мл* чистого, безводн. $CHCl_3$ и 515 *мл* CH_3COOH. После прибавления 2,16 *г* безводн. ацетата Na и 4,63 *г* 2,4-динитрофенилгидразина через р-р пропускают CO_2 в течение 1 часа. Оранжево-красный р-р оставляют стоять 50 час. в атмосфере CO_2. Отгоняют р-ритель в вакууме при 40—50°, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона I 232—234°. Твердый остаток после отгонки всего р-рителя растворяют в 426 *мл* сухого $CHCl_3$ и 106 *мл* CH_3COOH. После добавления 106 *мл* 80%-ной пировиноградной к-ты смесь выдерживают при 45° в течение 48 час. в атмосфере CO_2, упаривают в вакууме и растворяют в 250 *мл* сухого $CHCl_3$. Оранжево-желтый остаток, 2,4-динитрофенилгидразон пировиноградной к-ты, отделяют фильтрацией и промывают $CHCl_3$. Хлороформный р-р упаривают и обрабатывают при 20° 2 часа 10 *мл* C_5H_5N и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$. После разложения избыточного ацетилирующего агента водой хлороформный р-р промывают последовательно разб. к-той, водой, разб. р-ром $NaHCO_3$ и снова водой. Упаривают р-р до объема 25—50 *мл* и разбавляют 250 *мл* CH_3OH. Отделяют красный осадок 2,4-динитрофенилгидразон-Δ^6-кортизона, образующийся при стоянии, и упаривают метанольный р-р. Обесцвечивают полученный I активированным углем и кристаллизуют из ацетона, т. пл. очищ. продукта в виде белых кристаллов 243—244°; $\lambda_{макс}$ 238 *mμ* (в CH_3OH). 21-моноацетат прегнан-3α,17α,21-триолдиона-11,20 (XI): р-р 10 *г* VI в 10 *мл* $CHCl_3$ при 10° обрабатывают 1,5 моль-эквив. HBr в $CHCl_3$ 10 мин. Р-р упаривают в вакууме, перемешивают, кипятят 3 часа с 35 *г* скелетного Ni и 350 *мл* спирта. Смесь фильтруют, упаривают в вакууме и получают XI с т. пл. 227° (из ацетона). Прегнан-3α,17α-диол-11,20-дион-3-моноацетат (XII): р-р 60 *г* V в 300 *мл* CH_3COOH охлаждают до 15° и обрабатывают р-ром 60 *мл* 32%-ной HBr в CH_3COOH. Смесь выдерживают 15 мин. при 20°, после чего кристаллич. бромгидрин отделяют фильтрацией и промывают эфиром. После сушки в вакууме его при перемешивании кипятят 3,5 часа с 240 *г* скелетного Ni в 2100 *мл* спирта. Смесь фильтруют, упаривают в вакууме и получают 45,8 *г* XII, т. пл. 202° (из водн. этанола). Ацетат 16,17-оксидо-4-прегнан-21-ол-3,11,20-триона (XIII): р-р 1,005 *г* VIII в 50 *мл* CH_3COOH обрабатывают 3,563 *мл* 0,75 н. HBr в CH_3COOH. Затем по каплям при перемешивании добавляют р-р 0,205 *г* ацетата Na в 4,63 *мл* 1,08 н. р-ра Br в CH_3COOH, разбавляют водой и экстрагируют $CHCl_3$. Экстракт промывают водой, разб. р-ром $NaHCO_3$ и водой, содержащей 1 *г-моль* $NaHCO_3$. После промывания водой и сушки хлороформный р-р упаривают в вакуме досуха. Неочищен. продукт растворяют в смеси 38 *мл* $CHCl_3$ и 51 *мл* CH_3COOH. После добавления 0,307 *г* сухого ацетата Na и 0,544 *г* 2,4-динитрофенилгидразина пропускают через массу CO_2 в течение 1 часа. Оставляют стоять в атмосфере CO_2 15 час. при ~20°. Оранжевый р-р упаривают в вакууме при 40—60° до объема 12 *мл* и добавляют 50 *мл* $CHCl_3$ и 12,5 *мл* 80% водн. пировиноградной к-ты. Полученный р-р в атмосфере CO_2 выдерживают при 45° в течение 48 час. Упаривают р-р в вакууме при 45° до малого объема, разбавляют $CHCl_3$ и фильтруют для отделения твердого гидразона пировиноградной к-ты. Фильтрат промывают водой, разб. р-ром $NaHCO_3$, водой и сушат. Аморфный оранжевый остаток, полученный после упаривания, растворяют в горячем ацетоне и обесцвечивают углем. Бледно-желтый остаток очищают хроматографированием и кристаллизуют. По максимуму абсорбции в УФ-спектре (239 *mμ*) продукт относится к типу 3-кето-Δ^4-стероидов. При обработке XIII HBr в CH_3COOH с восстановлением скелетным Ni получают I. Л. Шулов

58480 П. Способ выделения фитина из семян. Болли, Мак-Кормак, Нотон (Process for separation of «Phytin» from seeds. Bolley Don S., McCormack Ralph H., Naughton Frank C.) [National Lead Co.]. Пат. США 2732395, 24.01.56

Обезжиренную муку из шрота маслосодержащих семян (льна, сои, арахиса и др.), освобожденную от оболочки просеиванием через сито или в токе воздуха, обрабатывают ~ 15 ч. подкисленной воды с pH 4,5—4,9. При этом диспергирования глобулинов не происходит, а фитин переходит в водн. фракцию; доводят pH гидроокисью щел. металла до 6,4—7,0 и р-р нагревают до т-ры кипения, в результате чего происходит коагуляция и осаждение фитина. Осадок отделяют от р-ра фильтрацией или центрифугированием и высушивают для получения концентрата фитина. Твердую фазу после отделения упомянутого р-ра обрабатывают водн. р-ром с pH >8,0. Диспергированный протеин отделяют от осадка и при последующем снижении pH р-ра до 4,5—4,9, т. е примерно до изоэлектрич. точки протеина добавлением HCl или H_2SO_3, глобулины коагулируют, после чего их отделяют от р-ра фильтрацией или центрифугированием. Последующее высушивание коагулята дает чистый белок, свободный от органич. фосфорных соединений и от других водорастворимых компонентов исходной обезжиренной муки. Г. Фрид

58481 П. Получение хлорфилла из бурых водорослей. Такахаси Такэо, Миякэ Нобухиру. Японск. пат. 3380, 20.05.55

Патентуется способ извлечения хлорофилла (I) из бурых водорослей с помощью спирта и экстрагирования бензолом. 100 *кг* бурых водорослей после промывания обрабатывают слабой щелочью и к-той, добавляют 10 *кг* Na_2CO_3 и соответствующее кол-во воды и, периодически помешивая, при 60° отделяют альгиновокислый натрий. К оставшейся массе добавляют 3%-ный водн. р-р $AlCl_3$ или 5%-ный р-р $Al_2(SO_4)_3$. Отделив воду центрофугированием или отсасыванием, получают 50 *кг* влажной масы, которая содержит 3—7% I. В массу добавляют 50 *л* 80%-ного CH_3OH и размешивают. Затем вливают 30 *л* чистого C_6H_6. Р-р нагревают, отделяют C_6H_6 и получают 1 *кг* пасты зеленого цвета, которую очищают обычным способом, обрабатывают слабой щелочью и получают растворимый в воде I в кол-ве 0,2—0,3% к первоначальному кол-ву сырья. Полученный продукт может использоваться в фармацевтич. и парфюмерной пром-сти. В. Гужавин

58482 П. Белковый препарат и метод его приготовления. Уагнер, Хабигхерст, Терри (Proteinaceous composition and method of making the same. Wagner Jean I., Habighurst Becker, Terry Millard G., Jr) [National Dairy Research Lab., Inc.]. Пат. США 2744890, 8.05.56

Белковая паста для нанесения на раны, ожоги и т. п. состоит из растворимого в щелочи белка, способного коагулировать под действием солей тяжелых металлов, а также смачивающего в-ва, едкой щелочи и воды. Для замедления загустевания пасты при хранении в нее вводят небольшие кол-ва органич. или неорганич. соединений, напр. мочевину, цистеин, метионин и гидролизат шерстяного белка. Ингибитор загустевания применяют в кол-ве 0,25%—1%. Полученную смесь можно стерилизовать в течение 20—25 мин. при 120—121°. Продукт выдерживает длительное хранение при ~ 20°, в качестве исходного в-ва применяют казеин, для растворения применяют NaOH или KOH в таком кол-ве, чтобы pH был 6—8. В процессе изго-

товления пасты белок не должен быть денатурирован в такой степени, чтоб он не коагулировал под действием двухвалентных солей тяжелых металлов: ацетата цинка, сульфата кобальта, сульфата магния. Начальная вязкость пасты по Брукфильду при 20 об/мин. должна быть 20—25. В качестве смачивающего агента и антисептика применяют натрийлауристульфат, в качестве пластификатора — лактат натрия. П р и м е р. В смеситель загружают 24,773 *кг* воды и 6,75 *кг* казеина. После перемешивания в течение 15 мин. нагревают и добавляют 2,9 *кг* 50%-ного р-ра лактата Na, р-р 0,9 *кг* Na-лаурилсульфата в 6 *кг* воды и 0,157 *кг* NaOH в 0,5 *кг* воды. Перемешивают и в течение 15—20 мин. нагревают до 65,5°. Добавляют 102 *г* мочевины, растворенной в равном кол-ве воды, и перемешивают. При т-ре 43—49° р-р разливают в сосуды и стерилизуют 25 мин. при 120°. Полученный препарат сохраняет пригодность в течение 21 недели. И. Этингоф

58483 П. Способ получения водных растворов и получаемые препараты. (Procédé de préparation de solutions aqueuses et solvants aqueux ainsi obtenus) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1107479, 3.01.56 (франц.)

Для получения водн. р-ров лекарственных в-в (ЛВ), трудно растворимых или нерастворимых в воде, применяют в качестве в-в, способствующих растворению (ВСР), соединения общих ф-л RNN=C(R′)CH=CH—CO (I), RNN(R″)COCH=CHCO (II), RNN=C(OR′)CH==CH—CO (III), причем в I и II R и R″ — алкилы, R′ — алкил, алкоксил или сксаалкоксил; в каждом случае R и R′, также как R′ и R″, вместе содержат ⩽ 10 атомов C (в частном случае ⩽ 6 атомов C); в III R — алкил, содержащий 1—2 атома C, R′ — алкил или оксаалкил, R и R′ вместе содержат ⩽ 6 атомов C. Патентуются: в качестве ВСР 1-метил-3-метокси-**IV** (**IV** — 6-оксо-1,6-дигидропиридазин) и (или) 1-этил-3-метокси-**IV** и (или) 1-метил-3-этокси-**IV** и (или), 1,3-диметил-**IV** и (или) 1-этил-3-метил-**IV** и (или) 1-*н*-пропил-3-метил-**IV** и (или) 1,2-деметил-3,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидропиридазин (V) и (или) 1-метил-3-(3′Vоксапентилокси)-**IV** и (или) 1-метил-3-(3′-оксабутокси)-**IV**; в качестве ЛВ в р-рах: пиразолоны, напр. 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолон (VI), гормоны, напр. кортизон или дезоксикортикостерон (VII), производные барбитуровой к-ты, напр. диаллилбарбитуровая к-та (**VIII**) или этилфенилбарбитуровая к-та (**IX**), пиперидоны, напр. 3-этил-3-фенил-2,6-диоксопиперидин (**X**), резерпин (**XI**) как таковой или в виде солей. В следующих примерах указанные кол-ва ВСР и ЛВ доводят водой до объема 10 *мл*, причем во всех случаях получают прозрачный устойчивый р-р ЛВ, легко переносимый пациентом: 1 *г* **VI** и 3 *г* 1-метил-3-метокси-**IV**; 0,5 *г* 1-фенил-3-диметиламин-**IV** и 5 *г* 1-метил-3-метокси- **IV**; 0,2 *г* **VII** и 5 *г* 1-метил-3-метокси-**IV**; 1 *г* **VI** и 3 *г* 1-этил-3-метокси-**IV**; 0,5 *г* теофилина и 5 *г* 1-этил-3-метокси-**IV**; 1 *г* 1-фенил-3-диметиламин-**IV** и 5 *г* 1-этил-3-метокси-**IV**; 0,2 *г* **VII** и 5 *г* 1-этил-3-метокси-**IV**; 0,1 *г* кортизона и 5 *г* 1-этил-3-метокси-**IV**; 1,5 *г* **VI** и 3 *г* 1 метил-3-этокси-**IV**; 1 *г* 1-фенил-3-диметиламин-**IV** и 5 *г* 1-метил-3-этокси-**IV**; 0,2 *г* кортизона и 5 *г* 1-метил-3-этокси-**IV**; 0,5 *г* **VII** и 5 *г* 1-метил-3-этокси-**IV**; 1 *г* **VI** и 3 *г* 1,3-диметил-**IV**; 0,5 *г* **VII** и 5 *г* 1-этил-3-метил-**IV**; 1,5 *г* **VI** и 3 *г* 1-этил-3-метил-**IV**; 0,4 *г* **VIII** и 5 *г* 1-этил-3-метил-**IV**; 0,5 *г* теофиллина и 5 *г* 1-*н*-пропил-3-метил-**IV**; 0,4 *г* **VIII** и 5 *г* 1-пропил-3-метил-**IV**; 0,5 *г* теофиллина и 5 *г* **V**; 1 *г* **VI** и 3 *г* **V**; 0,2 *г* хлоргидрата **XI** и 5 *г* 1-метил-3-(3′-оксапентилокси)-**IV**; 0,2 *г* хлоргидрата **XI** и 5 *г* 1-метил-3-(3′-оксабутокси)-**IV**; 0,5 *г* **X** и 5 *г* 1-метил-3-(3′-оксапентилокси)-**IV**; 1 *г* **IX** и 5 *г* 1-метил-3-(3′-оксапентилокси)-**IV**; 0,2 *г* хлоргидрата **XI** и 5 *г* 1-метил-3-метокси-**IV**; 0,2 *г* хлоргидрата **XI** и 5 *г* 1-метил-3-этокси-**IV**; 0,2 *г* хлоргидрата **XI** и 5 *г* 1-этил-3-метокси-**IV**; 0,2 *г* хлоргидрата **XI** и 5 *г* **V**; 0,005 *г* **XI** и 1,25 *г* 1-метил-3-(3′-оксабутокси)-**IV** (добавляют водой до 2,5 *мл*). Подробно описано получение патентуемых ВСР: а) 1-метил-3-метокси-**IV**, т. пл. 63—65° (гексан), получают нагреванием 6 час. при 120—130° CH_3ONa и 3,6-дихлорпиридазина (т. пл. 70°) в CH_3OH и последующим нагреванием полученного 3,6-диметоксипиридазина (**XII**) (т. пл. 108°) с *п*-толуолсульфокислотой 8 час. при 150°; б) 1-этил-3-метокси-**IV**, т. пл. 52—54° (гексан), т. кип. 109—111°/10 *мм*, получают нагреванием 6 час. при 120—130° **XII** с йодистым этилом; аналогично получают 1-метил-3-этокси-**IV**, т. пл. 63—64°; т. кип. 115—117° 10 *мм*; в) 1-пропил-3-метил-**IV**, т. кип. 114—118°/10 *мм*, получают нагреванием 2 часа при 130° 3-метил-**IV** с пропилатом Na и C_3H_7Br; г) **V**, т. пл. 136—137° (ацетон-гексан), получают нагреванием 2 часа при 150° N,N-малеилгидразина с диметилсульфатом; д) 1-метил-3-(3′-оксапентилокси)-**IV**, т. пл. 45—46° (из петр. эф.), т. кип. 85—87°/0,07 *мм*, получают р-цией Na в безводн. моноэтиловом эфире гликоля с дихлорпиридазином 6 час. при 135—140° и нагреванием образующегося 3,6-ди-(3′-оксапентилокси)-пиридазина, т. пл. 71—73°, 5 час. на кипящей водяной бане; е) 1-метил-3-(3′-оксабутокси)-**IV**, т. пл. 47—49° (из эф.-петр. эф.), т. кип. 86—88°/0,06 *мм*, получают р-цией Na в монометиловом эфире гликоля с дихлорпиридазином и взаимодействием образующегося 3,6-ди-(3′-оксабутокси)-пиридазина, т. пл. 55,5—56,5°, с диметилсульфатом. Патентуемые ВСР можно применять в смесях с другими ВСР, напр. растворимыми в воде уретанами, алкилмочевинами или амидами жирных к-т. Ю. Вендельштейн

58484 П. Способ получения суспензий кортизонацетата в водных растворителях. Р и х т е р, Ш ю т ц е (Verfahren zur Herstellung von Cortisonacetatsuspensionen in wäßrigen Lösungsmitteln. R i c h t e r H a n s, S c h ü t z e R u d o l f) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 949251, 13.09.56

В доп. к пат. ФРГ 945651 (РЖХим, 1958, 9062) патентуется способ перекристаллизации из CH_3OH кортизонацетата (I), применяемого в виде устойчивых водн. суспензий. Способ основан на том, что продажный образец I без спец. предварительного отбора, как предлагалось раньше, сразу перекристаллизовывают 1 раз из CH_3OH, сушат и измельчают, превращая продукт в кристаллики требуемого в основном патенте размера. Водн. суспензия, полученная из данных кристалликов I и подвергнутая горячей стерилизации нагреванием до 100° (согласно основному патенту), отличается хорошей стойкостью. Л. Михельсон

58485 П. Приготовление масляных инъекционных растворов пенициллина. Й о с и д а С а б у р о, М и т а м у р а М и н о р у [Такада якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3098, 9.05.55

В качестве суспендирующего средства вместо моностеарата алюминия, добавляют в масло эфир целлюлозы (напр., этилцеллюлозу), обладающий хорошей растворимостью в масле, способствующий продлению действия пенициллина и лишенный токсич. свойств. Пенициллин может применяться в виде солей (Ca-, Na-, Al-, прокаиновой соли и ее производных, аминопиридиновой, аминотиазоловой соли и т. д.). Масло можно взять арахисовое, кунжутное или масло японской камелии. При долгом хранении готовый препарат подвергается расслоению, однако однородность может быть восстановлена путем встряхивания. П р и м е р. В 100 *мл* очищ. кунжутного масла добавляют 1 *г* этилцеллюлозы(на единицу целлюлозы 2—3 этоксильные группы), нагревают и размешивают до растворения, затем в течение 3 час. пастеризуют при 150°. После однодневной выдержки добавляют прокаинпени-

циллин в соотношении 30 000 *ед.* на 1 *мл*, смешивают, суспензируют и упаковывают. Весь процесс осуществляется в стерильных условиях. В. Гужавин

58486 П. **Подкладка к искусственным веществам для заполнения зубных полостей. Фукс, Вегнер** (Mittel zur Herstellung von Unterfüllungen für Kunststoff-Füllung in Zahnkovitäten. Fuchs Otto, Wegner Günther) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brünnig]. Пат. ФРГ 953905, 6.12.56

Чтобы предотвратить попадание мономеров, применяемых для образования пластмассовых заполнителей зубных полостей, напр. метакрилата, предлагается делать пленочную подкладку из поливинилалкоголя со степенью полимеризации предпочтительно 500—2000 с добавкой 0,001—1% дезинфекционных средств, напр. фенолов, хлоргидрата *бис*-[2-метил-4-аминохинолил-(6)]-мочевины. Поливинилалкоголь применяют в виде 5—20%-ного р-ра в смеси равных кол-в спирта и воды. О. Магидсон

58487 П. **Бактерицидные препараты йода. Саттон, Рейнолдс** (Germicidal iodine preparations. Sutton Melville G., Reynolds Martin M.) [West Labs, Inc]. Пат. США 2759869, 21.08.56

Патентуются бактерицидные йодсодержащие препараты, состоящие из J, и соединения ф-лы $HO(C_2H_4O)_x$-$(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_xH$ (I), где $y \geqslant 15$ и $(C_2H_4O)_{x+x^1}$ составляет $<$20—90% от мол. веса соединения. Соединения такого типа носят название «Pluronic» (P). Р-р J в P готовят нагреванием компонентов в присутствии небольшого кол-ва HCl (2—3%) при перемешивании и $\sim 60°$. При растворении в P меньшая часть J соединяется химически, большая же часть остается в р-ре и является гермицидно-активной. Такие р-ры йода можно разбавлять водопроводной водой до содержания J $>1\%$. Из более разб. р-ров выделяется йод и они становятся мутными. При добавлении к разб. мутным р-рам эмульгатора Antarox A-400 (II) (продукт присоединения 8—9 молей окиси этилена к *м*-октик или *м*-нонилфенолу) муть растворяется. Примеры. Концентрат для очистки санитарного оборудования готовят нагреванием и при перемешивании смеси 44 ч. I, 17 ч. йода, 2 ч. 30—35%-ной HCl, до растворения. К р-ру прибавляют ~20 ч. II. Смесь охлаждают до $\sim 40°$ и прибавляют ~15 ч. изопропилового спирта (III); разбавлением водопроводной водой получают 0.6%-ный р-р прозрачного концентрата, содержащего $\sim 13\%$ свободного J. Концентрат, дающий при разбавлении водой р-р для наружного применения, содержит ~4 ч. I, 1,5 ч. J, ~0,5 ч. 10%-ной HCl, ~2,5 ч. II, 0,25 ч. циклоформа (изобутилового эфира *п*-аминобензойной к-ты), ~10 ч. III, ~80 ч. дистил. воды. Гермицидное мыло содержит ~25 ч. I, 25 ч. порошкообразного соапстока, ~2,5 ч. I и 45 ч. карбовакса-600 и ~10 ч. серного цвета. Приведены также примеры приготовления аналогичных препаратов в виде сухих порошков и таблеток. К. Бокарев

См. также: Лекарств. в-ва: общие вопр. 21842Бх; органич. 57400, 57405, 57423, 57424, 57427, 57428, 57439, 57441. Алкалоиды 57580, 57581, 57597; 21611Бх. Глюкозиды 57537, 57538; 21262Бх. Витамины 57601, 57602; 21575Бх, 21581—21583Бх, 21767Бх, 21769Бх. Гормоны 57368. Антибиотики 57411, 57604—57607; 57611; 21952Бх, 21955Бх, 41965Бх.
Анализ: 57246, 57250, 58252, 57253, 57258, 57259, 57262

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

58488. **Фосфорорганические пестициды. Обзор зарубежной литературы. Мельников Н., Мандельбаум Я., Швецова-Шиловская К.**, Хим. средства защиты раст. Сб. перев. и обз. из ин. период. лит., 1957, № 3, 5—57

Обзор. Библ. 327 назв. К. Швецова-Шиловская

58489. **Применение пестицидов на автомобильных дорогах. Зьюкел, Эдди** (Pesticide use on highway areas. Zukel J. W., Eddy C. O.), Agric. Chemicals, 1957, **12**, № 7, 38—39 (англ.)

Для уничтожения растительности вдоль магистралей в США применяют 2,4-Д, 2,4,5-Т, смесь борат + + хлорат Na, далапон, монурон, хлорат Na, $NH_2SO_3NH_4$, CCl_3COONa и борат Na. В 1955 г. гербицидами обработано 7,3% от общего протяжения дорог, 2% обработано инсектицидами (ДДТ, ГХЦГ, хлордан, арсенат Pb, арамит, дильдрин, токсафен, малатион). К. Бокарев

58490. **Изучение инсектицидного действия производных камфоры. V. Образование эвтектических смесей с ДДТ и γ-ГХЦГ. Ота, Икэда** (Ohta Kaoru, Ikeda Yasunosuke), Ботю кагаку Scient. Insect Control, 1957, **22**, № 3, 318—323 (японск.; рез. англ.)

ДДТ и γ-ГХЦГ образуют эвтектич. соединения с α′-хлоркамфорой (I) и α-бромкамфорой (II). Смесь 1 моля ДДТ и 3,5 молей I имеет наименьшую т. пл. (11°) в сравнении с другими смесями этих компонентов. Инсектицидное действие смеси γ-ГХЦГ (III) с I или II на взрослых *Callosobruchus chinensis L.* сильнее действия смеси III с камфорой. Смесь III с I при разбавлении 1 : 200 эффективнее III. По-видимому, I повышает инсектицидное действие III. Инсектицидная активность смеси ДДТ с I выше эффективности ДДТ и смеси ДДТ с камфорой. Действие смеси II и ДДТ ниже эффективности смеси ДДТ и камфоры. По-видимому, II является антагонистом ДДТ. Часть IV см. РЖХим 1958, 51360. К. Бокарев

58491. **Токсичность некоторых инсектицидов, применяемых для борьбы с западной подгрызающей совкой, повреждающей пшеницу в Канзасе. Де-Пью, Харви** (Toxicity of certain insecticides for control of pale western cutworm attacking wheat in Kansas. DePew L. J., Harvey T. L.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 5, 640—642 (англ.)

Против совки *Agrotis orthogonia* Morr. на озимой пшенице испытаны эмульсии 7 инсектицидов. ТДЕ и ДДТ в дозе 2,24 *кг/га* и эндрин 0,28 *кг/га* (по действующему началу) были высоко эффективны. Альдрин, гептахлор и токсафен в дозе 1,12 *кг/га* и дильдрин 0,56 *кг/га* значительно снижали (в сравнении с контролем) численность совки, но практически мало эффективны в течение 7 дней после обработки.

Е. Гранин

58492. **Гранулированные инсектициды для борьбы с люцерновым долгоносиком. Уолстром, Лофгрен** (Granulated insecticides for the control of the alfalfa weevil. Walstrom R. J., Lofgren J. A.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 5, 574—575 (англ.)

В целях борьбы с люцерновым долгоносиком *Hypera postica* (Gyll.) проведены сравнительные испытания гептахлора (I) и дильдрина (II) (в дозах 0,28 и 0,56 *кг* действующего начала на 1 *га*) в гранулированной форме и в виде эмульсии (Э). В одном из двух опытов гранулы I и II рассеивались по люцерновому полю, покрытому снегом 25—50 *мм* глубиной; Э применяли на начинающую подрастать люцерну. В сравнении с контролем I и II в обеих формах применения были высоко эффективны. Бо́льшая доза инсектицидов не имела существенных преимуществ перед меньшей. Различия в эффекте между Э и гранулами не обнаружено. Е. Гранин

58493. **Действие некоторых инсектицидных материалов на личиночную популяцию люцернового долгоносика на юге Пенсильвании. Блэкберн** (Effects

of some insecticidal materials on larval populations of the alfalfa weevil in southern Pennsylvania. Blackburn Norris D.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 559—562 (англ.)

Эффективная защита люцерны от повреждений личинками долгоносика *Hypera postica* (Gyll.) получена путем обработки ее в ранней стадии роста гептахлором (в гранулированной форме доза 3,08 *кг/га*, в форме эмульсии 0,42 и 0,84 *кг/га*). Эндрин, дильдрин и линдан (в дозах 0,28 и 0,56 *кг/га*) были менее эффективны.

Е. Гранин

58494. **Действие почвенных инсектицидов на вполне развившихся личинок, куколок и взрослых особей кукурузного початкового червя. Бланчард, Биггер** (Effects of soil insecticides on full-grown corn earworm larvae, pupae, and adults. Blanchard Ralph A., Bigger John H.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 697—698 (англ.)

Альдрин, гептахлор и дильдрин, заделанные в почву в дозах 5,5, 4,6 и 2,69 *кг/га* соответственно, слабо действуют на зрелых личинок, переходящих с початков в почву, а также на куколок или на взрослых *Heliothis zea* (Boddie), развивающихся из таких личинок.

Е. Гранин

58495. **Предотвращение откладки яиц комнатными мухами при воздействии контактнодействующих на лапки агентов. Ашер** (Prevention of oviposition in the housefly through tarsal contact agents. Ascher K. R. S.), Science, 1957, 125, № 3254, 938—939 (англ.)

Соединения *бис*-(*n*-хлорфенил)-трифторметилкарбинол (I) и *бис*-(*n*-хлорфенил)-пентафторэтилкарбинол (II) практически мало токсичны для мух, но при контактировании лапками с сублетальными осадками I и II мухи не откладывают яиц. *Бис*-(*n*-бромфенил)-трифторметилкарбинол и *бис*-(*n*-хлорфенил)-гептафторпропилкарбинол обладают слабой активностью. При замене атомов Cl в I на метил или метоксил активность полностью исчезает, а при замене атомов F в I на Cl получаются малоактивные соединения. *Бис*-(*n*-хлорфенил)-дихлор- и *бис*-(*n*-хлорфенил)-метилкарбинол совершенно неактивны. Соединения I и II почти полностью предотвращают яйцекладку даже у высокоустойчивых мух расы Суисс. При вскрытии мух, длительное время контактировавшихся с I и II, обнаружено, что сперматеки содержат подвижные сперматозоиды, а яичники нормально развиты и содержат яйца.

Ю. Фадеев

58496. **Эффективность нескольких инсектицидов и различных программ опрыскиваний в борьбе с виноградной молью. Кокс** (The effectiveness of several insecticides and various spray programs for the control of grape berry moth. Cox James A.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 4, 455—457 (англ.)

В мелкоделяночных опытах изучена эффективность различных инсектицидов против виноградной моли *Paralobesia viteana* (Clem.). Три опрыскивания ДДТ в конц-ии 0,09% дают прекрасные результаты. Смешанные программы опрыскивания, включающие ДДТ и паратион (I), ДДТ и ЭПН (II) и ДДТ и метоксихлор (III), также дали результаты сравнимые с опрыскиванием одним ДДТ, но имели преимущество в том, что, когда последнее опрыскивание проводилось I, II или III, опасность сохранения на плодах ядовитых остатков была невелика. Отдельно I — III так же, как и ДДТ, высоко эффективны, однако в виноградниках, сильно зараженных молью, III несколько уступает по эффективности ДДТ. Результаты, близкие к ДДТ, дали также диазинон и гутион. Обнадеживающие результаты получены при применении пертана и дилана.

Ю. Фадеев

58497. **Наблюдения за поведением и борьба с мухами в сельскохозяйственных районах Израиля. III. Использование дуста диазинона как ларвицида для мух. Мер, Цвилих** (Observations on the behaviour and control of houseflies in a rural area in Israel. III. On the use of diazinon dust as fly larvicide. Mer G. G., Cwilich R.), Riv. parassitol., 1957, 18, № 1, 35—42 (англ.; рез. итал.)

Положительный эффект дала обработка навоза и отбросов диазиноном в дозе 1 *мг/кг*. Часть II см. РЖХим, 1958, 51350.

Л. Бочарова

58498. **Устойчивость комнатных мух к воздействию фосфорорганических соединений. Лабрек, Вильсон** (House fly resistance to organophosphorus compounds. Labrecque G. C., Wilson H. G.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 9, 46—47, 147—149 (англ.)

Комнатные мухи с птичника во Флориде, на котором в течение 2,5 лет применяли обработку малатионом (I), оказались в 37 раз устойчивее к I, чем нормальные мухи, но мало устойчивы к диптерексу (II), технич. Доу ET-57 и паратиону. Мухи с другого птичника были в 23 раза устойчивее к I по сравнению с нормальными мухами, но мало устойчивы к II.

К. Бокарев

58499. **Влияние пиперонилбутоксида на механизм действия малатиона в тараканах. Крейг, Рай, Рон** (The effects of piperonyl butoxide on the mode of action of melathion in cockroaches. Craig James G. O., Rai Lallan, Roan C. C.), J. Kansas Entomol. Soc., 1957, 30, № 4, 153—155 (англ.)

Пиперонилбутоксид (I) усиливал токсич. действие малатиона (II) на *Blattella germanica* L. и снижал в случае с *Leucopheae maderae* F. По чувствительности к действию II и смеси I + II *B. germanica* и *L. maderae* резко отличались. LD_{50} (в $\gamma/г$) для *B. germanica* II равнялась 89,4 и I + II 67,1, а для *L. maderae* соответственно 271,6 и 521,3.

Л. Бочарова

58500. **Полевые опыты по применению четырех фосфорорганических инсектицидов против комаров во Флориде. Дейвис, Гахан** (Field tests with four phosphorus insecticides against salt-marsh mosquitoes in Florida. Davis A. Nelson, Gahan James B.), Mosquito News, 1957, 17, № 3, 180—183 (англ.)

Масляные растворы малатиона (I) и хлортиона (II) в дозе 0,11 *кг/га* через 6 час. вызвали гибель > 90% взрослых комаров в лесных и болотистых районах и < 60% при 0,28 *кг/га* в мангровых болотах. Водн. р-р диптерекса (III) вызвал 77—96%-ную гибель (0,56 *кг/га*) в рощах, а в меньших дозах был малоэффективен. В опытах против личинок изучено также опыливание гранулированными препаратами, содержащими 2,5 и 5% I и 5% II, 1 и 0,5% Байер 21/199 (IV), 5% III и в качестве стандарта 1% ГХЦГ. При применении (0,28 *кг/га*) масляных р-ров I, II, III и IV погибло > 90% личинок. Гранулированные I, II и III в дозе 0,56 *кг/га* вызвали соответственно 64—99, 97—100 и 0—79, а IV в дозе 0,11 *кг/га* —97—99%-ную смертность личинок.

Ю. Фадеев

58501. **Разложение in vitro некоторых фосфорорганических пестицидов жидкостью, взятой из рубца коровы. Кук** (In vitro destruction of some organophosphate pesticides by bovine rumen fluid. Cook J. W.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 11, 859—863 (англ.)

Исследовано действие in vitro жидкости из рубца коровы (ЖРК) на паратион (I), параоксон (II), хлортион (III), ЭПН (IV), малатион, фосдрин, диазинон, диптерекс, геркулес АС-528, тионовый (V) и тиоловый (VI) изомеры систокса. К 20 *мл* ЖРК, отобранной час назад, прибавляли 1 *мл* спирт. р-ра испытуемого в-ва с конц-ией 2000 $\gamma/мл$. Смесь выдерживали при 37° и периодически определяли процент угнетения холинэстеразы свежего образца жидкости и содержание в-ва (хроматографич. методом; неподвижный

р-ритель — масло, подвижный — вода). I — V быстро разрушаются, причем *n*-нитрофенольная часть молекулы восстанавливается до *n*-аминофенола. VI разрушается менее быстро, чем V. При зерновом рационе в-ва разрушаются ЖРК медленнее. Несмотря на сравнительно высокую токсичность для теплокровных наименее опасно попадание с кормом I.

К. Швецова-Шиловская

58502. **Ларвицидные свойства некоторых фосфорорганических инсектицидов. Сообщение I. Шнайдер** Е. В., Ж. микробиол., эпидемиол. и иммунобиологии, 1957, № 9, 86—91

Изучена эффективность против личинок мух *Musca domestica* L. III возраста 5%-ного дуста и 0,01—0,02%-ной эмульсии диазинона (I) в дозах 5, 10 и 30 *мг* на 1 *кг* сухих отрубей, 5%-ного дуста и 0,01—0,02%-ного водн. р-ра хлорофоса (II) в дозах 5, 10, 20, 30 и 50 *мг/кг* и 0,2%-ной эмульсии карбофоса (III) в дозах 10, 50 и 80 *мг/кг*. Наиболее активен I. Дозы 20 *мг* I, 30 *мг* II и 80 *мг* III после 48-часового контакта вызывают 100%-ную гибель личинок. Форма применения не влияет на активность. При обработке почвы масляные р-ры инсектицидов активнее водн. р-ров и эмульсий. Эффективность препаратов в отрубях выше их активности в почве. Фумигационное действие II выше действия I и III. Контактное действие I и III выше действия II. Поверхностное орошение навоза 0,5%-ным р-ром II в дозе 10 $г/м^2$ через 1 день полностью предупреждает развитие личинок. I—III обладают овицидным действием на яйца мух. К. Бокарев

58503. **Дальнейшие испытания инсектицидов в борьбе с *Zeadiatraea grandiosella* Dyar. Уолтон, Арбатнот, Брукс** (Further tests with insecticides to control the southwestern corn borer. Walton R. R., Arbuthnot K. D., Brooks J. S.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 3, 270—271 (англ.)

Против *Zeadiatraea grandiosella* Dyar. испытаны в дозе 1,12 *кг/га* O,O-диэтил-S-изопропил- и O,O-диэтил-S-н-пропилмеркаптометилдитиофосфат, фосдрин, карбон 7744 (севин) и тимет. Одновременно испытанный эндрин (I) дал лучшие результаты. При сравнении гранулированного I (0,3—0,7 *кг/га*) с эмульсией I (1,12 *кг/га*), гранулированный I оказался наиболее эффективным. Его токсичность увеличивалась при дополнительном увлажнении растений водой после обработки. Лучший срок обработки — через 11—12 суток после начала яйцекладки *Z. grandiosella*. Л. Бочарова

58504. **Химическое строение и активность синергистов пиретрина и аллетрина в борьбе с комнатными мухами. Бероза, Бартел** (Chemical structure and activity of pyrethrin and allethrin synergists for control of the housefly Beroza Morton, Barthel W. F.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 11, 855—859 (англ.)

С целью выяснения зависимости между хим. строением и синергетич. действием для пиретрина и аллетрина исследовано > 200 метилендиоксифенильных производных с боковой цепью, содержащей различные заместители. В-ва, содержащие в боковой цепи спирты, карбоновые к-ты или ациклич. углеводородные радикалы, обладают слабым синергетич. действием. Наиболее эффективны в-ва, содержащие в боковой цепи простые и сложные эфиры, ацетали, сульфоксиды, сульфоны или амиды. В-ва, не содержащие 3,4-метилендиоксифенильную группу, являются более слабыми синергистами. К. Швецова-Шиловская

58505. **Хибалактон (савинин) как синергист для пиретринов и аллетрина. Мацубара** (Hibalactone (savinin) as a synergist for pyrethrins and allethrin. Matsubara Hiromichi), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 2, 132—133 (англ.)

Исследован синергизм хибалактона (3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$-$CH{=}CC(O)OCH_2CHCH_2C_6H_3(CH_2O_2)$-3′,4′) (I) для аллетрина (II) и пиретрина (III). Определены парализующее действие и токсичность для личинок комаров *Culex pipiens* var. *pallens* Coq. эмульсии смеси пиретроид + I и парализующее действие для *Musca domestica vicina* Macq. дустов смеси пиретроид + I. Синергетич. эффект для II в 1,65—2,08 раза выше, чем для III; обычно наблюдается обратное явление. Синергетич. эффект I обусловливается присутствием в его молекуле γ-лактонового кольца. К. Швецова-Шилковская

58506. **Полевые опыты по борьбе с хлопковой цикадкой с помощью инсектицидов. Пател, Катарки, Пател** (Field experiments on insecticidal control of the cotton Jassid, Empoasca devastans Distant. Patel G. A., Katarki H. V., Patel N. G.), Indian J. Entomol., 1957, 19, № 1, 23—30 (англ.)

По степени снижения численности цикадки *Empoasca devastans* Distant на хлопчатнике хорошие результаты дали опрыскивания суспензиями ДДТ, ДДД и токсафена в конц-иях по 0,2% и при расходе 1,8 *кг/га*, которые были эффективнее никотинсульфата (1 : 800). Дусты состава 5% ДДТ + 3% линдана + 40% S или 5%-ный ДДТ + S (1 : 1) были одинаково эффективны и дали значительно больший процент снижения численности цикад, чем дусты состава 5%-ный ДДД + S (1 : 1) или 5%-ный хлордан + S (1 : 1). Опрыскивание 0,2%-ной (по сумме) суспензией ДДТ + смачивающаяся S превосходило по эффективности ГХЦГ и ДДД в тех же конц-иях как одних, так и в смеси с S, а также и смесь ГХЦГ + ДДТ (0,2% по сумме). Эндрин (I) 0,14 *кг/га* и этилпаратион (II), 0,01 и 0,02% по токсичности равны 0,2%-ной суспензии ДДТ + S и обработка ими обходится дешевле. Повышение дозировки I до 0,28 *кг/га* и конц-ии II до 0,03% несколько повышает активность, хотя различия статистически несущественны. Ю. Фадеев

58507. **Чувствительность хлопкового долгоносика в Южной Каролине к некоторым инсектицидам. Фай, Уокер, Гопкинс** (Susceptibility of the boll weevil in South Carolina to several insecticides. Fye R. E., Walker R. L., Hopkins A. R.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 5, 700—701 (англ.)

Долгоносики (Д) *Anthonomus grandis* (Boh.) собранные на полях, часто обрабатываемых хлорорганич. инсектицидами, в 163 и 133 раза более устойчивы (рассчитано на основании LD_{50}) к эндрину в сравнении с Д, собранными на двух других полях, на которых инсектициды применялись реже; по отношению к гутиону устойчивость не возникла. С целью установления степени развития устойчивости в дальнейшем для собранных в одной местности Д определены следующие LD_{50} (в *мг* на 1 *г* веса жуков): эндрин 0,0087, альдрин 0,0183, дильдрин 0,0206, γ-ГХЦГ 0,232, гептахлор 0,0281, хлордан 0,294, токсафен 0,543, гутион 0,00183, метилпаратион 0,0105, ЭПН 0,0161. Е. Гранин

58508. **Опыты с инсектицидами для борьбы с насекомыми на хлопчатнике в долине нижнего течения Рио-Гранде. Мак-Гарр** (Tests with insecticides for control of cotton insects in the Lower Rio Grande Valley. McGarr R. L.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 5, 632—634 (англ.)

Результаты опытов в 1948, 1950 и 1952—1954 гг. по борьбе с вредителями хлопчатника с помощью комбинированных препаратов, содержащих S и 1 или 2 из ниже следующих инсектицидов: токсафен, ГХЦГ, ДДТ, арсенат Ca, метоксихлор, дильдрин (I), гептахлор. Испытаны также метацид, метилпаратион (II), эндрин и другие препараты. Лучшие результаты получены с комбинированными препаратами II + ДДТ и I + II + + ДДТ. Е. Гранин

58509. Борьба с кукурузным початковым червем на зерновом сорго. Беркархдт (Corn earworm control in grain sorghum. Burkhardt C. C.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 539—541 (англ.)

Эмульсии фосдрина в дозах 0,42 и 0,56 *кг/га* (по действующему началу) вызывали быструю и высокую гибель личинок *Heliothis zea* (Boddie). Эндрин, гептахлор, паратион и малатион (в дозах 0,448 и 0,224, 1,67, 0,56 и 0,84; 1,12 и 2,24 *кг/га* соответственно) были несколько менее эффективны, а тимет (9,12 *кг/га*) и метоксихлор (1,68—2,24 *кг/га*) уступали всем другим препаратам. Е. Гранин

58510. Обработка семян пшеницы для борьбы с проволочниками. Харвуд, Нелсон, Телфорд (Seed treatments of wheat for control of the Great Basin wireworm. Harwood Robert F., Nelson Walter L., Telford H. S.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 702—703 (англ.)

Для защиты всходов пшеницы от проволочника *Ctenicera pruinina noxia* (Hyslop) семена опудривали смачивающимися порошками альдрина (I), гептахлора (II), дильдрина (III), линдана (IV), диптерекса, гутиона, тимета, препарата Байер 16259, O,O-диэтилизопропилмеркаптометилдитиофосфата, изодрина в дозах 0,4, 0,8 и 1,6 *г* действующего начала на семена объемом 1000 *см*^{3}. Наиболее эффективными с точки зрения защиты всходов от вредителей, фитотоксичности и экономики применения были I и II; III уступал им по экономичности, а IV оказывал фитотоксич. действие. Е. Гранин

58511. Борьба с капустной пядиницей на хлопчатнике с помощью инсектицидов, используемых для борьбы с хлопковым долгоносиком и коробчатым червем, в центральном Техасе в 1956 году. Паренсия, Кауан, Дейвис (Control of cabbage loopers on cotton with boll weevil and bollworm insecticides in Central Texas in 1956. Parencia C. R., Jr, Cowan C. B., Jr, Davis J. W.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 666—668 (англ.)

Против пядиницы *Trichoplusia ni* (Hbn.) хороший результат показали эмульсии (Э) токсафена (I), метилпаратиона или ЭПН в комбинациях с ДДТ, а также Э или дуст эндрина. Э гутиона + ДДТ (II), дильдрина + ДДТ или диптерекса + ДДТ были слабо эффективны. Э малатиона + ДДТ и тиодана (III) (в дозах 2,8 + 1,12 и 0,56 *кг/га* соответственно) были эффективнее, чем Э I + ДДТ (2,24 + 1,12 *кг/га*). Дуст II действовал на вредителя сильнее, чем Э. Не было различия в эффективности между дустом и Э III. Е. Гранин

58512. Действие некоторых инсектицидов на английского красного червя. Гопкинс, Керк (Effect of several insecticides on the English red worm. Hopkins A. R., Kirk Vernon M.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 699—700 (англ.)

Исследовано действие дильдрина, эндрина, γ-ГХЦГ, токсафена, гептахлора, альдрина, гутиона и малатиона на червя *Eisenia* sp. в почве. Фосфорорганич. инсектициды оказались наиболее токсичными. Е. Гранин

58513. Опыты по борьбе с личинками луковой мухи. Шерк (Experiments for the control of the onion maggot. Shirck F. H.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 577—580 (англ.)

Против личинок луковой мухи *Hylemya antiqua* (Meig.) испытаны гептахлор (I), дильдрин (II), альдрин (III), хлордан (IV) токсафен (V), линдан (VI), изодрин (VII) и паратион (VIII). В опытах с репчатым луком (РЛ) опрыскивание почвы эмульсиями I — V в дозах (в *кг/га* по действующему началу) 1,12; VI (0,56) и суспензиями I — III (0,56) способствовали увеличению кол-ва растений РЛ в сравнении с контролем. Наиболее эффективным был I. При опудривании семян I и II (0,25 *кг* на 100 *кг* семян) эффективность была ниже. В обоих случаях VI деформировал проростки РЛ. При внесении в почву I и III (в дозе 3,36 *кг/га*) более эффективны, чем II и IV. В опытах на семенниках РЛ опрыскивание нижней части растений и почвы под ними I — IV в дозе 1,12 *кг/га* значительно увеличило урожай семян (на 286 *кг/га* от II). I — IV, примененные способом намачивания или погружения луковиц в эмульсии, тоже были эффективными. Е. Гранин

58514. Особенности клеверного клеща и меры борьбы с ним в жилищах. Инглиш, Снетсингер (The habits and control of the clover mite in dwellings. English L. L., Snetsinger Robert), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 135—141 (англ.)

Против клеверного клеща (КК) *Bryobia praetiosa* Koch в помещениях положительные результаты дает опыливание подоконников, плинтусов и т. п. дустами арамита 15-W (I), хлорбензилата 25-W (II) и пиретрума. Уничтожение КК на деревьях достигается двухкратным опрыскиванием 1%-ными эмульсиями I, II и овотрана 50-W с расходом > 10 *л* жидкости на 1 дерево. Рекомендуемые сроки обработок — начало апреля и октября. Наибольший эффект получен при применении акарицидов в сочетании с уничтожением полосы растительности (шириной ~ 0,5 *м*), на которой питаются КК, вокруг деревьев и жилищ. Л. Бочарова

58515. Фумигация вагонов с зерном. Мак-Спадден (Box car fumigation of cereal products. McSpadden Paul), Pest Control, 1957, 25, № 11, 9—10 (англ.)

В борьбе с вредителями (насекомые, крысы, мыши), повреждающими зерновые продукты (ЗП) при их транспортировке по ж. д., применяют фумигацию вагонов CH_3Br. Чрезмерная или многократная фумигация придает неприятный вкус и запах ЗП; битуминированные бумажные упаковки препятствуют проникновению фумиганта внутрь. Б. Акимов

58516. Ангеликовое масло в качестве приманки для средиземноморской плодовой мухи. Стейнер, Миясита, Кристенсон (Angelica oils as Mediterranean fruit fly lures. Steiner Loren F., Miyashita Doris H., Christenson L. D.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 4, 505 (англ.)

Масло из семян и корней дягиля (*Archangelica officinalis* Hoffn.) обладает сильным привлекающим действием для самцов средиземноморской плодовой мухи. Во Флориде при добавлении в ловушки 0,5 *мл* ангеликового масла за 37 недель было поймано 25 500 самцов мухи, а при добавлении стандартной смеси гидролизата белка с хлористым аммонием — 2600 самцов. Свежее масло, по-видимому, наряду с привлекающим действием обладает каким-то отпугивающим действием, которое со временем исчезает, и более старые образцы масла обладают большей привлекательностью. Ю. Фадеев

58517. Проницаемость для дибромэтана пластмассовых пленок и тканей, прорезиненных и покрытых пластмассами. Филлипс, Нелсон (Permeability to methyl bromide of plastic films and plastic- and rubber- coated fabrics. Phillips G. L., Nelson H. D.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 4, 452—454 (англ.)

Наиболее стойкими материалами, хорошо задерживающими дибромэтан, оказались пленки из полиэтилена, винилпластика и синтетич. резины или обработанные ими ткани. Ю. Фадеев

58518. Изучение общепринятых методов применения пестицидных препаратов. Петти (Custom spray operators' school. Petty H. B.), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 3, 90—92, 129—131 (англ)

Обсуждение работ по получению методов примене-

ния инсектицидов (ДДТ, ЭПН, дильдрин, малатион, дду ЕТ-14) и гербицидов (далапон, рандокс, аминотриазол, 2,4-Д). Б. Акимов

58519. **Смачивающиеся порошки ДДТ: изучение диспергионной способности после ускоренной обработки, имитирующей условия хранения в тропиках. Бами, Чима, Дхатт** (D. D. T. water dispersible powders: studies on suspensibility in relation to accelerated tropical storage treatment. Bami H. L., Cheema L. S., Dhatt M. S.), Indian J. Malariol., 1957, 11, № 2, 139—145 (англ.)

58520. **Токсичность ДДТ в абразивных и неабразивных дустах для рисового долгоносика** *Calandra oryzae* L. (Coleopt., Curculionidae). **Харлоу** (The toxicity of DDT in abrasive and non-abrasive dusts to the rice weevil, *Calandra oryzae* L. (Coleopt., Curculionidae). Harlow P. Anne), Ann. Appl. Biol., 1957, 45, № 1, 90—113 (англ.)

При высокой влажности дусты ДДТ с абразивными и неабразивными носителями мало отличаются по токсичности; присутствие сильно сорбционного носителя (древесный уголь) понижает токсичность ДДТ; при низкой влажности токсичность ДДТ в дустах с абразивным носителем увеличивалась. Долгоносики, лишенные пищи, более восприимчивы к ДДТ и токсичность препарата увеличивается при наличии абразивных носителей. Из резюме автора

58521. **Величина частиц инсектицидных суспензий и их контактная токсичность. VI. Влияние температуры на относительную токсичность. Мак-Интош** (Particle size of insecticidal suspensions and their contact toxicity. VI. Effect of temperature on relative toxicity. McIntosh A. H.), Ann. Appl. Biol., 1957, 45, № 1, 189—205 (англ.)

Изучено влияние температурного режима в период после обработки на относительную токсичность (отношение токсичности колл. суспензий к токсичности суспензий с размером частиц 18—76 μ) для *Oryzaephilus surinamensis* L., *Tribolium castaneum* Herbst, *Tenebrio molitor* L. водн. суспензий пестицидов (ДДТ, 1,1-*бис*-(*n*-этилфенил)-2,2-дихлорэтан, 1,1-*бис*-(*n*-хлорфенил)-2-нитропропан, ротенон, 2-броммеркуртиофен, дильдрин, эндрин). Часть V см. РЖХим, 1956, 19819. Б. Акимов

58522. **Струйное измельчение. Мак-Кенна, Стефанов** (Fluid grinding. McKenna Joseph P., Stephanoff N. N.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 11, 37—38, 103, 105 (англ.)

Размягчение и вследствие этого затруднение помола ДДТ, ГХЦГ, гептахлора, дильдрина, эндрина, хлордана и токсафена в механич. мельнице полностью устраняется при применении струйной мельницы (СМ). Измельчение в СМ основано на соударении частиц измельчаемого материала, выбрасываемого воздушной или паровой струей под давл. 3—17,5 *ат* из противоположно направленных друг против друга сопел в размольную камеру. Питание СМ осуществляется материалом, размер кусочков которого ≤5—6 *мм*. Испытаниями установлено, что наполнители (глины) с влажностью 15% в процессе помола высушиваются и хорошо смешиваются с токсикантом, смачивателем и другими добавками, образуя однородный продукт: твердость измельчаемого материала не влияет на износ мельницы; диатомовые земли не уплотняются и сохраняют свою структуру при измельчении в СМ. Б. Акимов

58523. **Развитие стандарта Канадской ассоциации по стандартам (CSA) для термического испарителя линдана непрерывного действия. Брейд** (The development of a CSA standard for continuous thermal (lindane) vaporizers. Braid P. E.), Canad. J. Public Health, 1957, 48, № 2, 65—69 (англ.)

Разработан безопасный и эффективный метод непрерывного термич. испарения линдана (I) для борьбы с неустойчивыми комнатными мухами. Установлено, что при конц-ии I 0,0112 *мг/м*^{3} экспозиции 10 мин. и 1 час дают смертность мух 74—100% и 80—100% соответственно; допустимый предел конц-ии I для человека 0,019 *мг/л* воздуха; допустимое загрязнение пищи I ≤0,5 *мг/кг*. Этот метод обработки I может быть использован только в нежилых помещениях, где человек и пища находятся ≤ 8 час. в сутки. Б. Акимов

58524. **Адсорбция ДДТ, метоксихлора и некоторых родственных соединений на наполнителях инсектицидных дустов. Уэйдхас** (Adsorption of DDT, methoxychlor and some related compounds on insecticide dust diluents and carriers. Weidhaas Donald E.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 4, 429—435 (англ.)

Изучена адсорбция некоторых инсектицидов на различных наполнителях из р-ров в гексане и 95%-ном C_2H_5OH. Относительные кол-ва адсорбированного инсектицида на любом из взятых наполнителей были следующими: ДДА > метоксихлор (I) > метокси-ДДЭ (II) > ДДТ > ДДЭ. Порядок адсорбирующей активности наполнителей для различных инсектицидов был: дилюэкс А (II) > пантер крик бентонит (IV) > бардэн клэй (V) ≥ целит 209 (VI) > пиракс АББ (VII). ДДЭ не адсорбировался на V — VII. При адсорбции I и II на III—V происходит какая-то р-ция, выражающаяся в образовании окраски на поверхности наполнителя и изменении каталитич. свойств. Эта р-ция связана с наличием на поверхности таких наполнителей анионных групп. Ю. Фадеев

58525. **Метод распределения летучих фтористых соединений в переносных теплицах. Мавродиняну, Ко** (Method of dispensing volatile fluorides in portable greenhouses. Mavrodineanu Radu, Coe R. R.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 11, 852—854 (англ.)

В целях изучения действия на растения летучих фтористых соединений (ФС) разработаны метод и аппаратура, обеспечивающие почти постоянные конц-ии (в пределах от одной до нескольких сотен частей на 1 млн.) H_2SiF_6 или HF в воздухе окуриваемой теплицы. Используются разб. р-ры этих к-т, крепостью 0,01—4%, атомизируемые через платиновые форсунки, воздухом, сжатым до 0,7—1,4 *ати*. Воздух с взвешенными капельками к-ты, средним размером ~10 μ, перед подачей в окуриваемую теплицу пропускается через электрообогреваемую медную трубку (т-ра 150°), где ФС переходят в газообразное состояние. Заданная конц-ия летучих ФС в теплицах может автоматически поддерживаться до 5 недель независимо от изменений т-ры воздуха в теплицах. На 12 дней непрерывного окуривания расходуется 3 *л* р-ра. Ю. Скорецкий

58526. **Микроопределение паратиона. Сумики, Мацуяма, Като, Чжень Ю-ши, Ямагути** (Microdetermination of parathion. Sumiki Yusuke, Matsuyama Akira, Kato Hiromichi, Chen Yushih, Yamauchi Teiji), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 3, 204—206 (англ.)

Описан чувствительный и специфич. метод для определения микроколичеств паратиона (I) в воде. I экстрагируют из 1 *л* подкисленной и предварительно насыщ. NaCl воды гексаном (2 порции 100 и 50 *мл*), удаляют гексан, восстанавливают I (0,3 *г* Zn, 10 *мл* лед. CH_3COOH, 5 капель конц. HCl) при кипячении в течение 10 мин., фильтруют, к фильтру прибавляют 0,5 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaNO_2$, 0,5 *мл* 5%-ного р-ра $NH_2SO_3NH_4$ и 2 *мл* 1%-ного хлоргидрата N-(1-нафтил)-этилендиамина, выдерживают 15 мин. при 4°, объем смеси доводят до 20 *мл* лед. CH_3COOH и определяют абсорбцию через 30—60 мин. при 560 *мμ*. Затем р-р

упаривают до 10 *мл* при 95°, переносят в трубку для упаривания, упаривают 80 мин., при 155° с 10 каплями конц. H_2SO_4 и 7 каплями 30%-ного H_2O_2, прибавляют 5 *мл* воды, выдерживают 5 мин. при 100°, нейтрализуют, доводят объем до 10 *мл*. К аликвоту 2 *мл* прибавляют 2 *мл* этосульфата 2-*n*-диметиламиностирилхинолина и 1 *мл* молибдат-сульфатного р-ра. Определяют через 10 мин. абсорбцию при 510 *mμ*. Содержание I по азо-методу и по фосфору должно совпадать. В случае расхождения берется меньшее значение. Воспроизводимость метода 98,8—99,0%. 2-й предложенный метод — хроматография на бумаге — менее точен, воспроизводимость 89,0%. К. Швецова-Шиловская

58527. Полярографическое определение O,O-диметил-2,2,2-трихлор-I-оксиэтилфосфоната (Байер L 13/59). Джанг, Касуэлл (Polarographic determination of O,O-dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyelphosphonate (Bayer L 13/59). Giang Paul A., Caswell R. L.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 10, 753—754 (англ.)

Описан полярографич. метод определения препарата Байер L 13/59 (I) и инсектицидных продуктов на его основе. Восстановление I приводят при 25 ± 0,5° в водн. р-ре, содержащем 0,02 н. KCl в качестве сопутствующего электролита и 0,002% желатины в качестве подавляющего максимум на кривых. Определению не мешают хлоральгидрат и ДДВФ. Точность метода ±2%. При конц-ии <4 *мг* в 100 *мл* р-ра I не определяется. Потенциал полуволны на насыщ. каломельном электроде 0,68 *в*. Резюме автора

58528. Открытие и определение дифенила и тиомочевины на апельсинах. Хуке, Катс (Aantonen en kwantitatieve bepaling van difenyl en thioureum op sinaasappels. Hoeke F., Cats H.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 46, 609—611 (гол.)

Дифенил смывают с апельсинов, погружая их на 16 час. в $CHCl_3$, вытяжку промывают 4 н. HCl, добавляют 1 *мл* лед. CH_3COOH, упаривают до объема 2 *мл*, прибавляют 1 *мл* HNO_3 ($d_{1,4}$), нагревают 1 час при 70°, охлаждают, разбавляют 10 *мл* воды (т-ра 0°), добавляют 1 *мл* $CHCl_3$, смывают пробирку 1 *мл* 96%-ного C_2H_5OH и 2,5 *мл* 4 н. HCl, промывную жидкость соединяют с экстрактом, отгоняют $CHCl_3$, прибавляют 0,2 *г* Zn-пыли, нагревают 10 мин. на кипящей водяной бане, к фильтрату прибавляют 1 *мл* свежеприготовленного 0,25%-ного р-ра $NaNO_2$, через 10 мин. добавляют 1 *мл* 2,5%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$, через 10 мин. вводят 2 *мл* водн. 1%-ного дихлоргидрата N-(1-нафтил)-этилендиамина, доливают водой до 50 *мл* и измеряют экстинкцию (λ 570 *mμ*). Тиомочевину (I) смывают, погружая апельсины на 16 час. в воду, вытяжку упаривают до 5 *мл*, добавляют 0,1 н. J до слабого окрашивания, через 10 мин. прибавляют по каплям водн. 0,25%-ный р-р Na_2SO_3 до обесцвечивания, доливают водой до 10 *мл*, отбирают 5 *мл* и определяют I по ранее описанному методу (J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, 555); остаток упаривают досуха, растворяют в 2 каплях воды, хроматографируют с насыщ. водой $CHCl_3$ и проявляют реактивом Гроте (Grote J., W. J. Biol. Chem., 1931, **93**, 25); R_f I-0; фенил- и α-нафтилтиомочевина имеют $R_f \approx 1$. К. Герцфельд

58529. Инсектициды и их безопасное применение. Деккер (Insecticides and their safe use. Decker George C.), Baker's Digest, 1957, **31**, № 5, 74—79 (англ.)

Дана классификация, охарактеризованы формы применения, стабильность и токсичность для теплокровных животных наиболее распространенных инсектицидов. Л. Бочарова

58530. Предосторожности в обращении с ядохимикатами. Брогдон (Stop are you handling pesticides safely? Brogdon James E.), South. Seedsman, 1957, **20**, № 2, 17—18, 52—53 (англ.)

Приведены токсич. свойства хлор- и фосфорсодержащих органич. инсектицидов и общие меры предосторожности людей при контакте с ними. Л. Бочарова

58531. Отравление людей дильдрином. Хейс (Dieldrin poisoning in man. Hayes Wayland J., Jr), Public Health Repts, 1957, **72**, № 12, 1087—1091 (англ.)

Доклинические признаки отравления людей дильдрином (I) выражены очень слабо, но отклонение в здоровье возможно установить при периодич. медицинских обследованиях. При клинич. отравлениях наблюдались 3 степени заболевания: 1) головная боль, головокружение, затуманенное зрение, тошнота, слабое непроизвольное движение мускулов, плохой сон и общее недомогание; 2) указанные выше симптомы при более сильном подергивании мускулов, главным образом двигательных, случаи потери сознания; 3) подергивание мускулов переходит в конвульсии эпилептич. типа с потерей сознания. Случаев смертельного исхода не указано. При тщательных исследованиях клинич. отравления наблюдались изменения рефлекторной деятельности, потеря координации, нистагм, тремор, потливость, дезориентация, тахикардия, аритмия, отклонение от нормы электроэнцефалограмм и обнаружение I в крови. Признаки клинич. отравления проявлялись не ранее, как через 3 месяца после контакта с I. Степень отравления усиливалась в зависимости от продолжительности и интенсивности контакта с I. Отстранение от работы с I давало улучшение в состоянии здоровья, но выздоровление наступало примерно через 3 месяца. Предполагается, что отравление I имеет хронич. характер. Л. Бочарова

58532. Фосфорные эфиры как инсектициды. Голц (Phosphate ester insecticides. Golz H. H.), Arch. Industr. Health, 1957, **16**, № 4, 330—332 (англ.)

Фосфорорганические инсектициды (ФИ) по их токсичности для теплокровных делятся на 3 группы: 1) высоко токсичные — паратион (I), метилпаратион, ТЭПФ, тимет, ЭПН и систокс; 2) со средней токсичностью — ДДВФ и диазинон и 3) мало токсичные — малатион (II), хлортион и диптерекс. Наиболее частые случаи отравления ФИ бывают при проникновении их через кожу (II намного медленнее проникает через кожу, чем I). Организм с угнетенной холинэстеразой (ХЭ) более чувствителен к отравлению от повторного воздействия ФИ, но после того, как ХЭ восстановлена полностью, организм также устойчив к действию ФИ, как и организмы, которые не подвергались воздействию ФИ. Описаны симптомы при остром отравлении ФИ и меры помощи. А. Седых

58533. Гербицидные остатки. Определение α,α-дихлорпропионовой кислоты (далапон) в сахарном тростнике. Смит, Гетценданер, Кучинский (Herbicide residues, determination of 2,2-dichloropropionic acid (dalapon) in sugar cane. Smith G. N., Getzendaner M. E., Kutschinski A. H.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 9, 675—678 (англ.)

Далапон (I) извлекают из сока сахарного тростника эфиром и примеси отделяют с помощью обработки 2,4-дихлорфенилгидразином и хроматографией на колонке с силикагелем. Примеси аминокислот и родственных соединений удаляют обработкой смесью $CuSO_4$ и $Ca(OH)_2$. Выделенную I гидролизуют до пировиноградной к-ты, которую определяют спектрофотометрически в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Метод позволяет определять 70—80% I, введенного в растения, при содержании его в соке до 0,00001%.

в сахарном тростнике, обработанном I (4—5,7 *кг/га*), к моменту сбора урожая исчезает. К. Бокарев

58534 П. **Производство гексахлорциклогексана. Ла-Ланд, Норр, Аёгль** (Benzene hexachloride production. La Lande William A., Jr, Knorr Gladys Molyneux, Aeugle Margaretta E.). Пат. США 2758077, 7.08.56

Процесс хлорирования C_6H_6 и извлечение образующегося ГХЦГ с высоким содержанием γ-изомера состоит из 3 стадий: 1) хлорирование C_6H_6 в р-ре CCl_4 при облучении до превращения 10—60% (лучше 25—50%) C_6H_6 в ГХЦГ; 2) выделение образовавшейся твердой фазы при т-рах, которые устанавливаются в зависимости от степени превращения C_6H_6 в ГХЦГ (25, 40 и 40—80° соответственно при $\leqslant 40$, $\leqslant 50$ и >50%-ном превращении); 3) извлечение из остатка после удаления твердой фазы обогащенного ГХЦГ (30—90% γ-изомера), не содержащего примесей высших хлорпроизводных. Через р-р 156 *г* C_6H_6 в 1733 ч. CCl_4 при перемешивании, УФ-облучении и т-ре $\leqslant 40°$ пропускают 4 часа Cl_2, отфильтровывают 206,2 ч. выделившегося твердого в-ва с т. пл. 145—200°, вновь хлорируют 6 час., выделяют 99,4 ч. в-ва с т. пл. 120—200°. Хлорирование продолжают еще до выделения 10,5 ч. в-ва с т. пл. 180—200°, после чего р-ритель отгоняют и в остатке получают 260,3 ч. обогащенного ГХЦГ (>20% γ-изомера) с т. пл. 42—110°. Т. Гужновская

58535 П. **Способ обогащения технического дихлордифенилтрихлорэтана изомером 2,2-*бис*-(*n*-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтаном. Лихновский, Шимашкевич** (Sposob wzbogacania technicznego dwuchloro-dwufenylo-trojchloro-etanu w izomer 2,2-dwu-(n-chlorofenylo)-1,1,1-trojchloroetan. Lichnowçki Mieczysław, Szymaszkiewicz Jacek) [Zakłady Chemiczne «Azot». Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione]. Польск. пат. 37149, 15.10.55

Способ получения из технич. ДДТ (I) кристаллич. изомера *n,n'*-ДДТ (II) основан на применении упрощенного принципа адсорбционной хроматографии. I в виде плиток или кусков покрывают слоем адсорбента (А): талька, бентонита, силикагеля, каолина или других высокодисперсных и пористых в-в. Жидкие примеси, содержащиеся в капиллярах твердого II, переходят в А. При ~ 20° процесс очистки продолжается 72 часа, при 50—60°—36 час. Содержание II в обогащенном I равно 96—98%. Потеря в весе равна 20—30%. А, содержащий примеси, или удаляют или измельчают с полученным II. I, свободный от примесей, легко поддается измельчению, обладает высокой сыпучестью и пригоден к изготовлению конц. инсектицидных препаратов. С. Яворовская

58536 П. **Средство для защиты материалов от термитов. Круккенберг, Тишбейн** (Schutzmittel gegen Termitenfraß. Kruckenberg Winfried, Tischbein Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 957175, 31.01.57

Галоидированные 2,2'-диоксидифенилы обеспечивают хорошую защиту от термитов; они не имеют запаха и не раздражают кожу. С этой целью применяют тетрахлор-2,2'-диоксидифенил (I), получаемый хлорированием 2,2'-диоксидифенила (II) в HCl (к-та), дихлор- и тетрабром-2,2'-диоксидифенил (III), последнее в-во получают бромированием II в CH_3COOH. Указанные в-ва употребляют для обработки шерсти, изделий из шерсти, хлопчатобумажной ткани, искусств. волокна, древесины и т. п. от уничтожения термитами. I и II можно вводить в искусств. кожу. К. Бокарев

58537 П. **Способ получения и применения *бис*-(галоидфенил)-хлорэтилового спирта. Вильсон, Шропшир, Крейг** (Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Bis-halogenphenylchloräthanol. Wilson Harold Frederick, Shropshire Elwood Young, Graig We) [Firma Rohm & Haas Co.]. Пат. ГДР 13161, 27.05.57

Соединения общей ф-лы $(XC_6H_4)_2C(OH)CCl_3$ (I), где X — Cl, F или Br (наиболее важные в-ва, у которых галоид находится в пара-положении) получают нагреванием в-в общей ф-лы $(XC_6H_4)_2CClCCl_3$ (II) до 100—125° с избытком 70—95%-ной водн. HCOOH или с CH_3COOH (в последнем случае в присутствии небольших кол-в H_2SO_4 или жирной или ароматич. сульфокислоты). Кол-во воды, содержащееся в водн. карбоновой к-те, должно быть по меньшей мере эквивалентно кол-ву II. II получают хлорированием соответствующего 1,1-*бис*-(галоидарил)-трихлорэтана в присутствии катализаторов, или дегидрохлорированием последнего в 1,1-*бис*-(галоидарил)-2,2-дихлорэтилен, к которому затем присоединяют Cl_2. I являются весьма стойкими инсектицидами контактного действия и активными акарицидами. Они убивают клещей и пауков, а также обладают овицидными свойствами. I применяют вместе с наполнителями (пирофиллит, тальк и др.), р-рителями, диспергаторами, прилипателями, иногда с другими фунгицидами и инсектицидами в виде дустов, концентратов эмульсий и т. п. Примерный состав смачивающегося порошка I (в вес. ч.): I (X-F) 25, мелкодисперсного осажденного гидратированного силиката Ca 75, Na-соли формальдегиднафталинсульфокислоты (III) 2, октилфенилового эфира полиэтиленгликоля 0,5, $MgCO_3$ 0,5. Примерный состав концентрата эмульсии I (в вес. ч.): I (X-Cl) 26, метилнафталины 71, метилен-*бис*-(диамилфеноксиполиэтоксиэтанола) 1, конденсата полиглицеринолеиновой к-ты 0,8, алкилбензолсульфоната 0,2, смеси пеногасителя и антиокислителя 1. Дуст имеет состав (в вес. ч.): I (X-Cl) 5, III 4, полимерного продукта конденсации глицерина, олеиновой к-ты и фталевого ангидрида 1, глины и кизельгура 92. Приведены другие примеры применения этих в-в для борьбы с с.-х. вредителями. Примеры получения I. 1. Смесь (в вес. ч.): II (X-*n*-Cl) (IV) 39, лед. CH_3COOH 200, воды 9 и 96%-ной H_2SO_4 11, нагревают 30 час. с обратным холодильником при перемешивании, охлаждают, добавляют 250 вес. ч. воды и 200 вес. ч. C_6H_6 и подогревают, пока не образуются разделяющиеся слои. Органич. слой промывают разб. р-ром Na_2CO_3 и водой. Р-ритель отгоняют в вакууме, остаток (27 вес. ч.) состоит в основном из I (X-*n*-Cl) (V) и из некоторого кол-ва негидролизованного IV. При замене H_2SO_4 на *n*-толуолсульфокислоту уже через 24 часа 40% IV превращается в V. 2. 71 вес. ч. 1,1-*бис*-(хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтана (т. пл. 100—103°) и 0,5 вес. ч. динитрила азодиизомасляной к-ты растворяют в 320 вес. ч. $CHCl_2CHCl_2$ и хлорируют при 85°. Через час поглощение Cl_2 достигает 100% теории. После отгонки р-рителя вязкое масло встряхивают с петр. эфиром, после чего оно кристаллизуется (т. пл. 90—92°), выход 55 вес. ч. 3. Смесь 39 вес. ч. полученного выше продукта, 10 вес. ч. диметилформамида и 240 вес. ч. 90%-ной HCOOH нагревают 24 часа с обратным холодильником при перемешивании. Продукт извлекают 250 вес. ч. C_6H_6, бензольный слой промывают разб. р-ром сульфата и водой, отгоняют в вакууме р-ритель и получают 70 вес. ч. продукта, содержащего 94% I (X-Cl). Аналогично синтезируют I (X-F или Br). Н. Дабагов

58538 П. **Метод борьбы с моллюсками с помощью диэтилового эфира тетраметилдиамида тиопирофосфорной кислоты. Дай** (Method for controlling mollusks with diethyl thiophosphoryl bis (dimethylamido) phosphate. Dye William T.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2757118, 31.07.56

Диэтиловый эфир тетраметилдиамида тиопирофосфорной к-ты (I) — эффективный моллюскоцид и си-

стемный и контактный инсектицид — получают взаимодействием O,O-диэтилтиофосфата Na с тетраметилдиамидом хлорфосфорной к-ты (II) при т-ре от 0 до 200° в присутствии р-рителя или без него. 41,5 *г* диэтилфосфита кипятят с 6,9 *г* Na в 300 *мл* C_6H_6 в течение ночи; непрореагировавший Na удаляют и в кипящий р-р прибавляют ~ 8,5 *г* S. Прибавление S прекращают, когда р-р приобретает постоянную оранжевую окраску; смесь охлаждают и прибавляют р-р 51 *г* **II** в 500 *мл* C_6H_6. Смесь кипятят в течение 70 час. охлаждают, трижды промывают водой, отгоняют р-ритель и II и в остатке получают I в виде светло-желтой жидкости. Дуст I готовят смешением 5% **I** и 95% инертного носителя; смачивающийся порошок состоит из 11—50 % **I**, 46—53% носителя и 2% смачивателя; концентрат эмульсий содержит 15—50% **I**, 30—80% р-рителя (напр., ксилола) и 5—10% смачивателя. В качестве моллюскоцида I можно применять для борьбы с гастроподами, переносчиками возбудителя шистозомиазиса человека и животных. Водн. р-р **I** (1 : 1000) эффективен против двупятнистого клеща на бобах. При испытании на бобах в качестве системного инсектицида водн. р-р I (1 : 10 000) убивает 100% клещей, а в разбавлении 1 : 100 000—90% клещей. В конц-ии 1 : 6750 в воде I уничтожает 50% улиток. Преимуществом I перед его кислородным аналогом является большая стойкость к гидролизу. К. Бокарев

58539 П. Инсектицидные препараты. Фанчер (Compositions of matter. Fancher Llewellyn W.) [Stauffer Chemical Co.]. Пат. США 2767194, 16.10.56

Вещества с общей ф-лой CO—*o*-C_6H_4—CO—N—S——PX(OR)$_2$ (I), где X = S или O, а R — низший алкил, обладающие инсектицидными и акарицидными свойствами, получают кипячением N-галоидметилфтальимида с NH_4-солями или солями щел. металлов диалкилмоно- или дитиофосфорных к-т в инертном р-рителе (CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_3H_7OH (II)). Продукт выделяют экстракцией после отгонки спирта. Смесь 10,4 *г* N-хлорметилфталимида (III), 13,5 (*изо*-$C_3H_7O)_2$ PS_2K и 75 *мл* 99%-ного II кипятят 4 часа при 100°, отгоняют II, выливают остаток при быстром перемешивании в 150 *мл* холодной H_2O и получают 19,9 *г* I (X-S, R-*изо*-C_3H_7) (соединение «R-1402») (IV), т. пл. 114—115,5° (CH_3OH). 19,6 *г* III, 24,4 *г* $(C_2H_5O)_2PS_2K$ в 100 *мл* II кипятят 4,5 часа, отгоняют II, выливают в 200 *мл* воды, экстрагируют 100 *мл* эфира, промывают дважды по 100 *мл* холодной воды, сушат K_2CO_3, отгоняют эфир и получают 28 *г* I (X-S; R-C_2H_5) (соединение «R-1448») (V), масло, $n^{20}D$ 1,5793, затвердевает при стоянии, т. пл. 63—65° (95%-ный II). 11,8 *г* **III**, 12,6 *г* $(CH_3O)_2PS_2Na$ и 50 *мл* CH_3OH кипятят 3,5 час, охлаждают, встряхивают в 100 *мл* C_6H_6, отфильтровывают, промывают 3 раза водой, сушат K_2CO_3, отгоняют C_6H_6 и получают 10,2 *г* I (X-S, R-CH_3) (соединение «R-1504») (VI), $n^{28}D$ 1,5959. Аналогично из 11,8 *г* **III**, 13,0 *г* $(C_2H_5O)_2POSNH_4$ в C_2H_5OH получают 12,5 *г* I (X-O, R-C_2H_5) (соединение «R-1505») (VII) $n^{27}D$ 1,5412; из 11,8 *г* III, 9,6 *г* $(CH_3O)_2$-$POSNH_4$ в II синтезируют 8,8 *г* I (X-O, R-CH_3) (соединение «R-1571») (VIII), $n^{27}D$ 1,5661. Проведены токсикологич. испытания полученных в-в. Даны насекомое, конц-ия в-в в %, смертность в % от **IV, V, VI, VII** и **VIII** соответственно: *Musca domestica* 0,5, 100, 100, 100, 100, 100; *Periplaneta americana* 0,5, 50, 100, 80, 100, 70; *Oncopeltus fasciatus* 0,5, 0, 80, 80, 70, 100; *Tribolium confusum* 0,5, 0, 100, 100, 42, 100; *Aphis fabae* 0, 25, 87, 100, 100, 100, 100, *Tetranychus bimaculatus* 0,03, 100, 100, 100, 100, —. К. Швецова-Шиловская

58540 П. 3,4-метилендиоксифениловые эфиры как синергисты для пиретринов. Бероза (3,4-methylenedioxyphenyl ethers as synergists for pyrethrins. Beroza Morton). Пат. США 2764517, 25.09.56

В качестве синергистов для пиретринов (I) активны 3,4-метилендиоксифениловые эфиры с общей ф-лой 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3OR$ (II). К р-ру 0,02 моля KOH в 10 *мл* 95%-ного C_2H_5OH прибавляют р-р 0,02 моля 3,4-метилендиоксифенола (сезамола) (III) в 10 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и затем 0,02 моля соответствующего галоидопроизводного. Смесь кипятят несколько часов до прекращения образования KCl, прибавляют воду, экстрагируют эфиром и получают **II** с выходом 65—85%; в случае вторичных или полиоксилалкиловых эфиров выход ниже; третичные эфиры таким методом получить нельзя, алкоксиалкиловые эфиры образуются с большим выходом при нагревании эквимолекулярной смеси **III**, галоида и CH_3ONa (10%-ный р-р в CH_3OH) при 160° в запаянной трубке несколько часов; в случае 2-(2′-бутоксиэтокси)-этилового эфира (**IV**) выход увеличивается вдвое. Указанными методами получены (приведены *R*, $n^{22}D$ или т. пл. в °C): *н*-C_3H_7, 1,5203; *н*-C_4H_9 (**V**), 1,5147; *н*-C_5H_{11}, 1,5112; *изо*-C_5H_{11}, 47—48; циклопентил (**VI**), 1,5404; циклогексил (**VII**), 1,5374; **IV**, 1,5019; 2-(2′-этоксиэтокси)-этил (**VIII**), 1,5107; 2-бутоксиэтил, 1,5065; 2-(2′-хлорэтокси)-этил (**IX**), 1,5343; 2-*н*-октил, 1,4996; 2-этил-*н*-гексил (**X**), 1,4993; 2-циклогексилэтил (**XI**), 56—57; 2-хлораллил, 1,5501; 3-хлораллил, 64,5—65,5; C_3H_5, 1,5400; $C_6H_5CH_2$, 1,5850; *o*-$ClC_6H_4CH_2$, 63,7—64,7; *n*-$ClC_6H_4CH_2$, 82—82,6; 2,4-$Cl_2C_6H_3$-CH_2, 101,5—103,5; 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 68,5—69,3; *n*-$BrC_6H_4CH_2$ (**XII**), 92,5—93,5; *n*-$NO_2C_6H_4CH_2$, 119—120, а также *н*-бутиловый эфир 3,4-метилендиоксифеноксиуксусной к-ты, 1,5106. В-ва испытаны методом вращающегося стола на мухах в смеси с р-рами **I** и аллетрина в очищ. керосине и при соотношении синерист: инсектицид-10 : 1. Наиболее активными синергистами являются **IV**—**XII**.
К. Швецова-Шиловская

58541 П. Способ получения новых амидов α,β-ненасыщенных кислот. Мартин, Цуттер (Verfahren zur Herstellung von neuen α,β-ungesättigten Carbonsäureamiden. Martin Henry, Zutter Hans) [CILAG A.-G.]. Пат. ФРГ 957941, 14.02.57

Амиды общей ф-лы $ArXCH(R^4)CH(R^5)N(R')C(O)$-$C(R^2)=C(R^3)R^2$ (I) (где Ar — арильный остаток, содержащий в качестве заместителей алкил, галоид, алкокси- и нитрогруппы, X — O или S, R′ — H, алкил, алкенил или аралкил, R^2, R^3, R^4 и R^5 — H или низшие алкилы) получают взаимодействием аминов ф-лы $ArXCH(R^4)$-$CH(R^5)NH(R')$ с α,β-ненасыщ. к-тами $(R^3)(R^2)C$=$=C(R^2)COOH$. Вместо аминов можно брать аминные соли, N-металлич. или другие реакционноспособные соединения, вместо к-т — галоидангидриды, ангидриды и смешанные ангидриды, азиды, эфиры или соли. I подавляют рост патогенных бактерий и грибов и обладают акарицидными, фунгицидными и анестезирующими свойствами. При присоединении первичных и вторичных аминов получаются водорастворимые амиды, применяющиеся как местные анестезирующие в-ва. К 16,8 ч. 1-(*n*-нитрофенокси)-2-N-этиламиноэтана и 8,1 ч. триэтиламина (**II**) в 100 ч. диоксана (**III**) прибавляют при охлаждении 9,5 ч. хлорангидрида β,β-диметилакриловой к-ты (**IV**) в 50 ч. **III**. Смесь перемешивают 2 часа при т-ре ~ 20°, хлоргидрат **II** (**V**) отфильтровывают, **III** отгоняют и получают N-этил-N-β-(4-нитрофеноксиэтил)-амид β,β-диметилакриловой к-ты, выход 74%, т. кип. 200—203°/0,02 *мм*. 14 ч. 1-(*n*-метоксифенокси)-2-N-этиламинопропана и 6,8 ч. **II** растворяют в 150 ч. эфира и прибавляют 7,9 ч. **IV** в 30 ч. эфира. смесь выдерживают 1$^1/_2$—2 часа при т-ре ~ 20°; V отделяют, эфирный р-р промывают 2 н. HCl (к-та), р-ром $NaHCO_3$ и водой, выход N-этил-N-β-(4′-метоксифеноксипропил)-амида β,β-диметилакриловой к-ты 70%, т. кип. 152—154°/0,01 *мм*. Аналогично получены следующие N-замещ. амиды β,β-диметилакриловой к-ты (дано: заместители при N в амидной группировке, вы-

ход в процентах, т-ра кипения в °C/*мм*): β-(2,4′,6′-триметилфеноксипропил) 58, —, —, т. пл. 111—112°; β-(4′-хлорфеноксимеркаптоэтил), 63, —, т. пл. 81—82°, метил и β-феноксиэтил (**VI**) 82, 131—132/0,015; этил и β-феноксиэтил (**VII**) 86, 134—135/0,01 и N-замещ. амиды кротоновой к-ты (показатели те же): этил и β-(2′,4′,6′-триметилфеноксипропил), 71, 146—148/0,01; этил и β-феноксипропил, —, 138—139/0,01; этил и β-феноксиэтил (**VIII**), 86,9, 133—134/0,01; метил и β-(2-метилфеноксипропил), 78,2, 153—154/0,07; метил и β-(2′,4′-диметилфеноксипропил), 62,3, 136—138/0,02. Перечислены также амиды общей ф-лы Ar—O—CH_2—CH(R^5)—N(R′)—CO—CH=C(CH_3)(R^2) (дано Ar, R^5, R^1, R^2, т. кип. в °C/*мм*): C_6H_5, H, CH_3, H, 131—132/0,015; C_6H_5, H, *н*-C_3H_7, H, 142—143/0,05; C_6H_5, H, *н*-C_3H_7, CH_3, 153—154/0,07; C_6H_5, H, *изо*-C_3H_7, H, 135—136/0,06; C_6H_5, H, *изо*-C_3H_7, CH_3, 141—143/0,03; C_6H_5, H, *н*-C_4H_9, H, 140—141/0,03; C_6H_5, H, *н*-C_4H_9, CH_3, 155—156/0,07; C_6H_5, H, бензил, H, 190—191/0,03; C_6H_5, H, бензил, CH_3, 193—194/0,03; C_6H_5, CH_3, *н*-C_3H_7, H, 147—148/0,04; C_6H_5, CH_3, *н*-C_3H_7, CH_3, 152—153/0,05; C_6H_5, CH_3, *изо*-C_3H_7, H, 141—142/0,03; C_6H_5, CH_3, *изо*-C_3H_7, CH_3, 144—145/0,05; C_6H_5, CH_3, *н*-C_4H_9, H, 151—152/0,04; C_6H_5, CH_3, *н*-C_4H_9, CH_3, 156—157/0,07; C_6H_5, CH_3, бензил, H, 195—196/0,04; C_6H_5, CH_3, бензил, CH_3, 198—199/0,05; C_6H_5, CH_3, H, H, —, т. пл. 99—100; C_6H_5, CH_3, H, CH_3, т. пл. 71—71,5; C_6H_8, CH_3, CH_3, H, 140—141/0,03; C_6H_5, CH_3, CH_3, CH_3, 140—141/0,02; C_6H_5, CH_3, C_2H_5, H, 138—139/0,01; C_6H_5, CH_3, C_2H_5, CH_3, 146—148/0,03; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, H, CH_3, H, 145—146/0,02; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, H, CH_3, CH_3, 148—149/0,02; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, H, C_2H_5, H, 147—148/0,02; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, H, C_2H_5, CH_3, 151—152/0,015; *o*-толил, CH_3, CH_3, CH_3, 147/0,03; *o*-толил, CH_3, C_2H_5 H, 137—138/0,015; *o*-толил, CH_3, C_2H_5, CH_3, 140—141/0,015; *n*-толил, CH_3, CH_3, H (**IX**), 141—143/0,02; *n*-толил, CH_3, CH_3, CH_3, 145—148/0,02; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, CH_3, CH_3, 142—143/0,02; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, C_2H_5, H (**X**) 146—148/0,02; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, C_2H_5, CH_3, 140—141/0,02; 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, CH_3, H, 148—149/0,02; 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, CH_3, CH_3, 149—150/0,02; 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, C_2H_5, H, 151—152/0,02; 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, CH_3, C_2H_5, CH_3, 153—154/0,02; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, CH_3, H, H, т. пл. 106—107,5; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, CH_3, H, CH_3 (**XI**), т. пл. 111—112; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, CH_3, CH_3, H, 152—153/0,02; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, CH_3, CH_3, CH_3, 160—161/0,02; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, CH_3, CH_3, CH_3, 152—153/0,01; *n*-анизил, CH_3, CH_3, H, 153—154/0,02; *n*-анизил, CH_3, CH_3, CH_3, 159—161/0,02; *n*-анизил, CH_3, C_2H_5, H, 154—156/0,015; *n*-хлорфенил, CH_3, CH_3, H, 157—158/0,015; *n*-хлорфенил, CH_3, CH_3, CH_3, 152—153/0,02; *n*-хлорфенил, CH_3, C_2H_5, H, 161—162/0,03; *n*-хлорфенил, CH_3, C_2H_5, CH_3, 152—154/0,02; *o*-хлорфенил, CH_3, CH_3, H, 159—160/0,02; *o*-хлорфенил, CH_3, CH_3, CH_3, 160—161/0,04; *o*-хлорфенил, CH_3, C_2H_5, H, 158—159/0,03; *o*-хлорфенил, CH_3, C_2H_5, CH_3, 155—157/0,02; *n*-нитрофенил, H, CH_3, CH_3, 192—195/0,02. **VI** получают также взаимодействием 10 ч. хлорангидрида N-(β-феноксиэтил)-N-метилкарбаминовой к-ты с вычисленным кол-вом Na-соли β,β-диметилакриловой к-ты в **III**, р-ция проходит при нагревании в течение нескольких часов. Изучено действие **I** на клещах (К) (дано **I**, % смертности К через 2 часа после обработки 5%-ным р-ром **I**, то же через 5 час. после обработки 2%-ным р-ром **I**): **VII**, 100, 97,0; **VIII** 100, 93,5; **IX**, 100, 89; **X**, 100, 94; **XI**, 100, 95. Ранее описанный в пат. США 2368195 N-этил-*o*-толуидид кротоновой к-ты (**XII**) уничтожает К соответственно на 89 и 57%. **VII**—**XI** при введении в конъюнктиву не раздражают глаз кролика в течение 24—48 час., тогда как **XII** вызывает раздражение.

И. Мильштейн

58542 П. Новые препараты, содержащие ксантил- и тритиокарбонилсульфоны. Джолито, Джонс (Xanthyl and trithiocarbonyl sulfones as novel compositions of matter. Giolito Silvio L., Jones Robert H.) [Stauffer Chemical Co.]. Пат. США 2770638, 13.11.56

Соединения общей ф-лы $[RXC(S)S]_2SO_2$, где X—S или O, а R — алкил, содержащий 1—12 атомов C, являются прекрасными фунгицидами, инсектицидами, акрицидами, а также промежуточными продуктами. Описаны лаурил-(**I**), метил-(**II**), бутил-(**III**), аллил-(**IV**) и этилксантилсульфоны и метил-(**V**), *трет*-бутил-(**VI**) и лаурил-(**VII**)-тритиокарбонилсульфоны. 268 *г* лаурилксантогената Na размешивают с 500 *мл* CCl_4 и к р-ру прибавляют по каплям при размешивании и охлаждении до 15° 64 *г* SO_2Cl_2 (**VIII**). Полученный продукт фильтруют и фильтрат обрабатывают разб. р-ром Na_2CO_3. Органич. слой отделяют и сушат Na_2SO_4. После отгонки р-рителя под уменьшенным давлением при т-ре < 30° получают 165 *г* **I** (препарат 591) в виде светло-коричневого масла. Аналогичным путем из соответствующих алкилксантогенатов Na получены в виде светло-желтых масел следующие алкилтритиокарбонилсульфоны (указан выход в % и в скобках условный шифр препарата): **II** (572) 37; **III** (577) 53,8; **IV** (661) 36,1. 96 *г* CH_3SH добавляют к смеси 132 *г* порошкообразного KOH и 1 *л* диоксана и при 20—30° прибавляют 167 *г* CS_2. Размешивание продолжают 30 мин. Затем добавляют 135 *г* **VIII**. Продукт обрабатывают, как описано выше, и получают 22 *г* **V** (607), т. пл. 91—92°. Аналогично из соответствующих меркаптанов получены **VI** (595) (красное масло, выход 33,3%) и **VII**. Препараты испытаны на фунгицидную активность. Приведены название препарата, его конц-ия в агаре в *мг/кг* и % торможения роста гриба *S. fructicola*: **II**, 25, 100; **IV**, 25, 93; **V** 100, 100; **VI**, 100, 47; **I**, 500, 60; **III** 500, 20.

Л. Вольфсон

58543 П. Состав для лечения чесотки, вызываемой клещами *Demodex*. Уорд (Composition of the treatment of demodectic mange. Ward William C.) [The Norwich Pharmacal Co.]. Пат. США 2739097, 20.03.56

В состав препарата для лечения чесотки скота, вызываемой клещами *Demodex*, входит 0,4% 5-нитро-2-фурфурилметилового эфира, 0,5% хлористого *n*-диизобутилкрезоксиэтоксиэтилдиметилбензиламмония, 12,5% $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$, 60% продукта присоединения 20 молекул окиси этилена к сорбитанмонолаурату и 24,1% воды. Средство пригодно и для лечения других бактериальных и грибных болезней кожи животных.

К. Бокарев

58544 П. Способ борьбы с эктопаразитами домашних животных и скота. Болле, Шрадер (Verfahren zur Bekämpfung von Ektoparasiten der Haus- und Nutztiere. Bolle Wolfram, Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964452, 23.05.57

Метансульфофторид (**I**) можно применять для борьбы с эктопаразитами животных как на самих животных, так и в помещениях. **I** убивает красных птичьих клещей, вшей и блох, а также и их яички, личинки и куколки. **I** применяют путем окуривания помещений с находящимися в них животными, для чего **I** смешивают с горючим в-вом и смесь, упакованную в спец. контейнер, поджигают. Пары **I** в кол-ве, достаточном для уничтожения паразитов, не токсичны для животных. Примеры. Пары **I** (300 *мг/м*³), полученные с помощью сожжения горючей массы, состоящей из 30% древесного угля, 37% $BaCO_3$, 7% KNO_3, 24% $BaNO_3$, 2% декстрина и нужного кол-ва **I**, при 10-минутной обработке уничтожают клещей и вшей. Куры при этом не страдают. При аналогичной обработке погибают блохи на собаках.

К. Бокарев

58545 П. Репеллентные составы, содержащие гидроперекись кумола, и метод их применения. Гудхью (Cumene hydroperoxide insect repellent compositions

and method. Goodhue Lyle D.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2768926, 30.10.56

Для отпугивания тараканов *Blatella germanica* L., *Periplaneta americana* L., *Blatta orientalis* L. и *Supella supellectilium* (Serville) применяют гидроперекись кумола (I) в дозе $\geqslant$ 43 *мг/м²* (обычно 109—1090 *мг/м²*) в виде р-ра в ацетоне с добавкой парафина или дустов. В лабор. опытах I (50 *мг*) обеспечивают 100%-ную защиту картонной коробки от тараканов в течение 3 дней. Приведена методика испытаний I на тараканах. К. Швецова-Шиловская

58546 П. Моллюскоцид и способ его получения (Perfectionnements apportés à un procédé de préparation de compositions chimiques convenant particulièrement à la destruction des mollusques et produit obtenu) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Франц. пат. 1116957, 15.05.56

Моллюскоцидный препарат представляет собой смесь соли Cu и пентахлорфенолята щел. металла, при растворении которой в воде образуются ионы $Cu(2+)$ и $C_6H_5(-)$ в весовых соотношениях от 2:3 до 17:3. В качестве солей Cu применяют: ацетат, сульфат, нитрат, формиат, лактат, хлорид и аммиакаты. Продукт токсичен для улиток — промежуточных хозяев шизостом. К. Герцфельд

58547 П. Фунгицидный фумигант, содержащий бромнитрометан, и метод применения его для обработки почвы. Харди (Fungicidal fumigant composition comprising bromonitromethane and method of applying to soil. Hardy John L.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2763962, 25.09.56

Рекомедуемый метод обработки заключается в пропитке почвы фунгицидными кол-вами бромнитрометана (I) ($\geqslant$19 *мг* на 1 *кг* почвы или 26,7 *кг/га*). I растворяют в CH_2Cl_2 (1 *г/л*) и обрабатывают р-ром суглинистую почву парников, значительно зараженную фузариумом *Pythium debaryanum* и *Rhizoctonia solani*, для чего I вводят на глубину 5,7 *см* в кол-ве 95 *кг/га* (118 *мг* на 1 *кг* почвы). Обработка 10-кратная. Из семян огурцов, посаженных через неделю на обработанных участках, через 17 дней получено 80% здоровых растений, в то время как на необработанных участках только 3% здоровых растений. 50 ч. I, 45 ч. C_6H_5Cl и 5 ч. димера алкилированного полиэтиленгликоля (тритон X-155) (II) размешивают и получают концентрат эмульсии для фумигации. Из 90 *г* I и 10 *г* II образуется эмульгирующаяся в воде жидкость. Препараты обладают хорошими смачивающими и проникающими свойствами. 88 *г* I смешивают с 12 ч. II, к полученному препарату добавляют воду до содержания I в 1 *л* смеси 60,6 ч. первоначальной смеси. Препарат добавляют в воду, предназначенную для ирригации, в кол-ве 2 *л* на 100 *л* воды. Рассада помидор, посаженная через 1 неделю после обработки в землю, сильно зараженную фузариумом, не подвергалась заражению в течение 3 недель. I растворяют в воде (0,5 *г/л*) и обрабатывают парники, зараженные *P. debaryanum* и *R. solani*, в дозе 95 *кг/га*; через 2 недели после обработки были посажены семена огурцов; еще через 2 недели установлено, что на обработанных участках имелось 86% здоровых растений, а на необработанных лишь 19%. Л. Вольфсон

58548 П. Способ получения ароматических азонитрозосоединений. Урбшат, Фробергер (Verfahren zur Herstellung von aromatischen Azonitroso-Verbindungen. Urbschat Ewald, Frohberger Paul-Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1001997, 18.07.57

Ароматические азонитрозосоединения, обладающие фунгицидными свойствами, образуются при окислении ацилгидразонов хиноноксима HNO_3 или хромовым ангидридом. К суспензии 20 *г* бензоилгидразона хинонмонооксима в 80 *мл* CH_3COOH при т-ре 20—25° прибавляют 8 *мл* 80%-ной HNO_3 в 40 *мл* CH_3COOH; полученные кристаллы отфильтровывают, выход бензоилазо-*п*-нитрозобензола 15 *г*, т. пл. 88° (разл.). Аналогично получены (в скобках указаны т. пл. в °С): *п*-нитробензоил- (136; разл.), *п*-хлорбензоил-(I) (168—169; разл.), карбаминил-(II) (171; разл.; из диметилформамида (III) + CH_3OH), карбэтокси тиокарбаминилазо-*п*-нитробензол (69—70). 20 *г* хиноноксима гуанилгидразоннитраля суспендируют в 150 *мл* CH_3COOH, охлаждают до 12°, добавляют 8 *мл* 80%-ной HNO_3 в 20 *мл* CH_3COOH, осадок отсасывают через 30 мин., промывают CH_3COOH ацетоном и эфиром, выход 16 *г*. Для выделения неустойчивого в-ва неизвестного строения осадок обрабатывают 150 *мл* кипящего CH_3OH, нерастворимую часть отфильтровывают, из фильтрата при добавлении 300 *мл* эфира осаждают нитрат гуанилазо-*п*-нитробензола, выход 9,5 *г*, т. пл. 127°. К 30 *г* хиноксима семикарбазона в 50 *мл* воды прибавляют р-р 15 *г* CrO_3 в 20 *мл* воды, перемешивают 30 мин., осадок отсасывают и перекристаллизовывают из III + двойное кол-во CH_3OH, выход II 21 *г*. 10 *г* хиноноксима *п*-хлорбензоилгидразона в 30 *мл* воды смешивают с водн. р-ром 5 *г* CrO_3, оставляют на 3 часа, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из III, выход I 7,3 *г*. И. Мильштейн

58549 П. Препарат для уничтожения вредителей растений. Олин (Schädlings- und Pflanzenvernichtungsmittel. Olin John Frank) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. ФРГ 956549, 17.01.57

Приведены варианты метода получения трихлорметилтиоцианата (I) действием HCN или ее солей на CCl_3SCl (II). К 500 *мл* CH_3COOH (III) прибавляли 163 *г* KCN (IV) и затем 465 *г* II при 5—15°. После 2,5 час. выдержки при 5—15° получали I, выход 44%, т. кип. 44—49°/11 *мм*. Р-р 4,5 молей IV в 700 *мл* воды подкисляли 700 *мл* HCl (к-та) и после этого прибавляли 4 моля II в течение 1,5 час. при т-ре < 10°. После обработки 180 *г* NaOH в 600 *мл* воды и 3 час. выдержки получали I, выход 29%, т. кип. 92—93°/80 *мм*. К р-ру 3 молей II в 1 *л* III при 0 ÷ —3 прибавляли 3 моля NaCN, выход I 33%, т. кип. 44—45°/11 *мм*; 64—65°/45 *мм*; 164,5°/740,8 *мм*; т. пл. 2,5°, $n^{20}D$ 1,5222 d_4^{20} 1,585, d_4^{25} 1,580, вязкость при 25° 2,55 *спуаз*, теплоемкость при 39° 0,262 *кал*. I оказывал нематоцидное действие на *Heterodera marioni*, фунгицидное действие на *Sclerotinia fructicola* и *Glomerella cingulata*, бактерицидное действие на большое число видов бактерий и гербицидное действие на овес сорта Clinton. Пары I в конц-ии 1,19 *мг/л* сильно повреждали молодые растения карликовых садовых бобов. I удобно применять в виде дустов, суспензий, эмульсий или аэрозолей в конц-ии 0,02—2% с использованием обычных наполнителей, р-рителей и диспергаторов. А. Грапов

58550 П. Фунгицидные смолы. Эпстейн, Фальк (Resinous fungicide. Epstein Aaron, Falck Marianne). Пат. США 2759903, 21.08.56

Фунгицидные смолы получают сплавлением новолакформальдегидных смол (линейные термопластич. полимеры, получающиеся конденсацией фенола, крезола, ксиленола или других фенолов с альдегидами, особенно с CH_2O (I) или в-вами, выделяющими I, напр. параформом или уротропином), имеющих т. пл. 65—95°, с полихлорированными карбоциклич. углеводородами (ПКУ), способными к отщеплению HCl и содержащими $\geqslant$3 атома Cl в цикле или боковой цепи (ДДТ, ГХЦГ, метоксихлор, хлордан или токсафен) при т-ре 130—190°, лучше при 150—180°, ПКУ могут содержать в цикле неполярные заместители (низшие алкилы и алкоксилы, содержащие 1—3 атома С). ПКУ добавляют к новолаку в кол-вах 1—45%, считая на вес новолака. Продолжительность сплавления зависит от т-ры и от соотношения компонентов, но в общем составляет

5—20 мин. Фунгицидная активность бинарных сплавов повышается при сплавлении их с хлорфенолами (ХФ), содержащими 1—5 атомов Cl (*n*-хлорфенол, монохлоркрезолы, дихлорфенол, дихлоркрезол, трихлорфенол, трихлоркрезол, тетрахлорфенол, тетрахлоркрезол и пентахлорфенол (II)). Прибавляемые кол-ва ХФ колеблются от 4 : 1 до 1 : 2 по отношению к кол-ву ПКУ, желательно применять 3 ч. ХФ и 2 ч. ПКУ. Все три компонента фунгицида можно сплавлять также одновременно. По охлаждении смолистое в-во превращают в порошок и растворяют в 0,5—3%-ной водн. щелочи. Растворимость фунгицида 2—3%, считая на р-р едкого натра. К р-ру можно добавлять смачиватели, водоотталкивающие в-ва и т. п. Полученным р-ром пропитывают текстильные изделия и затем фунгицид закрепляют обработкой текстиля 2%-ным р-ром CH_3COOH или р-ром уксуснокислого Al, подкисленным CH_3COOH. Для защиты растений и т. п. фунгицид можно применять в виде дуста или другими методами. Примеры. 50 ч. новолака (т. пл. 65°) медленно нагревают до 160°. Плав охлаждают до 140° и постепенно при перемешивании прибавляют 15 ч. ДДТ, поддерживая т-ру в пределах 130—150°. Затем смесь нагревают в течение 5 мин. до т-ры 160—190° и поддерживают при этой т-ре ~ 20 мин. Сплав, имеющий темно-красный цвет, выливают на противни и по охлаждении превращают в фунгицидный дуст. Аналогично приготовленный сплав новолака (т. пл. 95°) с ГХЦГ может быть применен в виде р-ра в 1%-ном р-ре щелочи для обработки текстиля. К фунгициду, полученному сплавлением 50 ч. новолака, т. пл. 95°, с 5 ч. ДДТ, постепенно за 3 мин. прибавляют 5 ч. II, при этом поддерживают т-ру 160—190° в течение 7 мин. Продукт превращают в порошок и применяют в качестве фунгицида. 2 ч. порошкообразного фунгицида, полученного указанными способами, смешивают с 1 ч. NaOH и 100 ч. воды и смесь кипятят до растворения порошка или превращения его в суспензию. К р-ру прибавляют 6,7 ч. стружек стеарата Na, 9,6 ч. парафинового воска и смесь снова кипятят при перемешивании до растворения или эмульгирования прибавленных в-в. Фунгицид из новолака, ДДТ и II защищает текстиль от заражения *Chaetomium globsum*.

К. Бокарев

58551 П. **Гербицидный состав. Сова** (Herbicidal composition. Sowa Frank J.). Пат. США 2769702, 6.11.56

Соли кремнефтористой к-ты с аммиаком (I) и аминами (пропиламин, диметиламин, триметиламин, триэтаноламин, изопропаноламин, лауриламин) можно применять для уничтожения карликового дуба, сумаха и других растений вдоль больших дорог, полотна ж. д. и силовых линий. Для усиления действия к гербицидам можно прибавлять 1—20% солей хлорфеноксиуксусных к-т (2,4-Д, 2,4,5-Т) с аммиаком и аминами, их эфиры (бутиловый, изопропиловый, амиловый, октиловый, этоксиэтиловый и эфиры с диэтиленгликолем) и неионный эмульгатор в кол-ве (1—20%), достаточном для понижения поверхностного натяжения р-ра < 50 (лучше до ~ 40) *дн/см* при 23°. Для уничтожения кустарников и сорняков применяют опрыскивание р-рами I или $[(C_2H_5)_3NH]_2SiF_6$ (II), содержащими 0,05—0,15 *кг* действующего начала в 1 *л* воды в кол-ве 932—2796 *л/га*. Полную стерилизацию почвы производят обработкой I или II в дозах 0,12—0,71 *кг/м²*. Гербициды можно применять в виде дустов.

К. Бокарев

58552 П. **Борьба с нежелательной растительностью. Барронс** (Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum. Barrons Keith Conserve) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 959066, 28.02.57

α,α-Дихлорпропионовую к-ту (I) и ее соли с аммиаком, аминами (анилин (II), пиридин, моно-, триэтаноламин (III), моно-, ди- и триалкиламины) и металлами (Na, K, Li, Mg, Ca, Al, Cu, Ni, Fe, Zn) применяют для борьбы с многолетними и однолетними травами в посевах широколиственных культур. Гербицид применяют в виде р-ров в воде или маслах, а также в виде суспензий или дустов в дозах 7,5—62,5 *кг/га*. Р-р Na-соли I (1%-ный в пересчете на I) получают перемешиванием р-ра 2 *г* I в 197,7 *г* воды с 0,74 *г* Na_2CO_3. Аналогично готовят р-ры солей I с Zn, Fe, Cu, Ni, Ca, Mg, K, II и III. Масляные р-ры готовят растворением 4 *кг* I в 375 *л* дизельного топлива. Дуст получают из 11,5 ч. Na-соли I и 88,5 ч. пирофиллита.

К. Бокарев

См. также: Инсектициды: синтез синергетиков для пиретринов 57387. Фосфорные эфиры 57511. Мыло с ДДТ 58901. Бактерициды и фунгициды: антисептики для бумаги 59584. Фунгицидный пергамент 59602. Четвертичноаммониевые антисептики 58907. Дезинфицирующие мыла 58908, 58923. Предохранение пищевых продуктов 59034—59039, 59049, 59096, 59150

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

58553. **Исследование химического состава эфирного масла ферганской полыни** *Artemisia ferganensis*, Н. Krasch. ex. P. Pol. **Тихонова Л. К., Горяев М. И.**, Каз. ССР, Гылым Акад. хабарлары, Изв. АН Каз.ССР, Сер. хим. 1957, вып. 2(12), 67—74 (рез. каз.)

Масло, полученное перегонкой надземной части растения с водяным паром под давл. 2—3 *ат* с выходом 0,55% на сырой материал и 1,2% на абс. сухое в-во растения, представляет собой подвижную жидкость темно-зеленого цвета с камфарноцинеольным запахом. Масло имеет $n^{20}D$ 1,4678, d_{20}^{20} 0,9281, $[\alpha]D$ —26,86°, кислотное число 4,36, эфирное число (ЭЧ) 24,14, число омыления 28,5, ЭЧ после ацетилирования 53,63, растворимость в спирте: в 70%-ном 1 : 2, в 80%-ном 1 : 1, в 90%-ном во всех отношениях. В состав масла входят (в %): *l*-камфара ~85, α-туйон ~0,3; *dl*-карвон ~ 0,5, 1,8-цинеол ~ 9, борнеол, свободные к-ты и небольшое кол-во азуленогенных сесквитерпеновых соединений, переходящих при дегидрировании с Se в хамазулен.

Н. Любошиц

58554. **Индийская** *Cannabis sativa* **и ее эфирное масло. Датт** (Indian Cannabis sativa and essential oils derived from the same. Dutt S.), Indian Soap J., 1957, **22**, № 11, 242—246 (англ.)

Обычной перегонкой из листьев и цветущих ветвей *C. sativa* (гашиш) получают эмульсию, из которой легкое эфирное масло (ЛМ) выделяют экстракцией петр. эфиром (40—60°). Выход ЛМ 0,03%. После удаления р-рителя и высушивания над $MgSO_4$ получают легкоподвижную жидкость коричневато-желтого цвета с $n^{25}D$ 1,4986, d^{25} 0,8636, $[\alpha]^{25}D$ +4° 38′, числом омыления (ЧО) 8,37, ЧО после ацетилирования 14,58, кислотным числом (КЧ) 2,70, растворимую в 80%-ном спирте. При перегонке в спец. аппарате с паром (давл. 6 *атм*, т-ра 146—148°) получают тяжелое масло (ТМ) с выходом 0,32%, которое оседает из водн. дистиллята. ТМ представляет собой красно-коричневую жидкость, которая после очистки фуллеровой землей и животным углем и высушивания над $MgSO_4$ имеет темно-коричневый цвет, $n^{25}D$ 1,5078, d^{25} 0,9738, $[\alpha]^{25}D$ +9° 44′, ЧО 10,75, ЧО после ацетилирования 67,84; КЧ 5,62; растворяется в 80%-ном спирте с легкой опалесценцией. При хранении ЛМ в холодильнике из него выделяется небольшое кол-во кристаллич. в-ва с т. пл. 62—64° (бал.), имеющего ф-лу $C_{30}H_{60}$ и обычные свойства алифатич. углеводородов. Из

остального ЛМ после дистилляции при 20 *мм* выделены следующие компоненты (кол-во в %): *n*-цимол 34,5, *n*-цимеден 9,2, мирцен 6,8, дипентен 7,6, кариофиллен 9,2, неидентифицированные сесквитерпены (с т. кип. 256—258°/755 *мм*, 125—130°/20 *мм*, d^{25} 0,9024) 23,6, неидентифицированный сесквитерпеновый спирт (т. кип. 276—280°/755 *мм*, 160—165°/20 *мм*, d^{25} 0,908) 6,4, а также 2,7 темно-коричневой, затвердевающей при охлаждении воскообразной массы с сильным пряным запахом. Из ТМ при стоянии в холодильнике в течение 3 дней выделяется твердая часть, содержащая воск $C_{46}H_{92}O_2$ (мирициловый эфир пальмитиновой к-ты) с т. пл. 72—73° (сп.) и углеводород $C_{30}H_{60}$ с т. пл. 63—64°. Остальная часть ТМ содержит (в %): 5,6 *n*-цимола, 3,7 *n*-цимедена, 4,2 мирцена, 3,2 дипентена, 7,6 Δ^3-карена, 6,7 кариофиллена, 46,2 неидентифицированных сесквитерпенов, 18,7 неидентифицированного сесквитерпенового спирта и 4,1 остатка, отличающегося от полученного при дистилляции ЛМ. Н. Любошиц

58555. Эфирные масла Бельгийского Конго. Арктандер (Ätherische Öle aus Belgisch-Kongo. Arctander St.), Parfüm. und Kosmetik, 1958, **39**, № 2, 67—68, 71 (нем.)

Выход гераниевого эфирного масла составляет 0,12% или 1 *т* с 50 *га* плантаций. Масло содержит $\leqslant$ 0,3 *г* в 1 *л* нерастворимого остатка, 30—40% цитронеллола (родинола) и имеет n^{20} 1,46—1,474, d^{20} 0,88—0,915; $[\alpha]^{20}$ (—7,0)—(—14°); растворимо в 3,5 и менее объемах 70%-ного спирта; кислотное число 0—13; эфирное число 45—81; ацетильное число (АЧ) 200—240. Выход ветиверового масла при 16—18-час. отгонке паром составляет 2,4%. Масло содержит $\leqslant$ 0,3 *г* в 1 *л* нерастворимой части и имеет n^{20} 1,52—1,528, d^{15} 0,99—1,040; растворимо в 3 объемах 80%-ного спирта при 20°; число омыления 14—45; $[\alpha]^{20}$ +15—20°; АЧ 110—130; лемонграссовое масло содержит 80—85% цитраля и метилгептенон, масло чайного дерева *Leptospermum citratum* ~35% цитронеллаля, ~50% цитраля, ~10% терпенов и немного эфиров (геранилацетат и др.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 44426. С. Кустова

58556. Исследование эфирных масел растений горного района Поллино. Вариати (Studi su essenze da piante spontanee della zona appenninica del Monte Pollino. Variati Gianluigi), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, **38**, № 11, 501—502 (итал.)

Изучены эфирные масла (ЭМ) розмарина, шалфея и лаванды, собранных в горном районе Поллино. ЭМ розмарина, выход 0,7—0,8%, $n^{20}D$ 1,4709, d^{20} 0,903, α +2; число омыления (ЧО) 6,13; выход после детерпенизации 15—25%; по качеству лучшее, чем ЭМ, добываемое в Испании. ЭМ шалфея, выход 0,5—0,6%, $n^{20}D$ 1,4734, d^{20} 0,818, α +1,6°, ЧО 11,06, хорошее по качеству. ЭМ лаванды, выход 0,4—0,5%, $n^{20}D$ 1,4694, d^{20} 0,898, α +3,6°, ЧО 73,20, содержание эфиров 31%. В. Дашунин

58557. Некоторые ветиверовые масла. Арктандер (Other vetiver oils. Arctander Steffen), Drug and Cosm. Ind., 1958, **82**, № 2, 168—170, 262—264 (англ.)

Обзор сведений о произ-ве, качестве и стоимости ветиверового масла (М) Бельгийского Конго, отличиях М от индийского, явского и др. Отмечается, что выход М увеличивается при предварительном измельчении и замачивании корней, перемешивании их во время перегонки М и добавлении соли (5—50% от веса корней). Установлено, что корни ветиверии дают М лучшего качества, если их перерабатывать через 2 года после выкопки, а отгонку масла производить 12—18 час. при 12 *атм*, выход масла 2,4%. С. Кустова

58558. Заметки по определению цинеола в эфирных маслах и фармацевтических препаратах. Монтес (Notas sobre la determinacion de cineol en aceites esenciales y preparados farmaceuticos. Montes Adolfo Leandro), An. Asoc. quím. argentina, 1954, **42**, № 4, 223—228 (исп.; рез. англ.)

58559. Проблемы коррозии при производстве и хранении цитрусовых эфирных масел. Ла-Фас (Problèmes de corrosion dans la fabrication et la conservation des essences d'agrumes. La Face Francesco), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 142, 38—39 (франц.)

Cu, Fe и Pb являются катализаторами процессов полимеризации, конденсации, гидролиза и окисления. Для произ-ва, хранения и транспортировки цитрусовых эфирных масел рекомендуется применять аппаратуру из нержав. стали, бронзы или стекла и баки и бидоны из Cu или Fe, покрытые Sn. Изучается возможность применения пластич. масс. В. Красева

58560. Новое в химии терпенов. От витамина А к линалоолу.— (Neue Entwicklungen in der Terpenchemie. Vom Vitamin A zum Linalool.—), Parfüm. und Kosmetik, 1958, **39**, № 2, 73—74 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 44434

58561. Проблемы, возникающие при составлении отдушек для туалетных мыл. Хатлстон (Problems encountered in the perfuming of toilet soaps. Huttleston Roy), Soap, Perfum, and Cosmetics, 1958, **31**, № 2, 168—170, 172 (англ.)

При составлении отдушек для мыл (М) не следует вводить в них в-ва, которые способствуют прогорканию М и при хранении изменяют их цвет (особенно белых М). Изучение влияния отдельных компонентов отдушек на цвет белых М показало, что особенно неустойчивы в М альдегиды, которые под влиянием щелочи могут полимеризоваться, конденсироваться и взаимодействовать с другими в-вами. Коричный и амилкоричный альдегиды способствуют потемнению М. Цитраль придает М светло-коричневый цвет. Цитронеллол не изменяет цвет М. М, содержащие ванилин, сохраняют долгое время запах, но приобретают темно-коричневый цвет, содержащие метилантранилат и индол, при хранении на свету темнеют. Поэтому рекомендуют применять для отдушивания белых М синтетич. масла нероли и жасмина, не содержащие индола. Мускусные препараты не обесцвечивают М. И. Вольфензон

58562. Машины в парфюмерной и косметической промышленности. XIII. Термокомпрессорные аппараты для получения дистиллированной воды. Фуше (Les machines dans l'industrie de la parfumerie et de la cosmétique. XIII — Appareils a eau distillée, a thermo-compression. Fouché René), Inds parfum., 1955, **10**, № 7, 274—275 (франц.)

Предлагаются экономичные термокомпрессорные аппараты для получения дистилл. воды, отличающиеся тем, что в них конденсация пара происходит внутри испарителя. Часть XI см. РЖХим, 1957, 39177. Е. К.

58563. Новые возможные применения душистых веществ. Швейсхеймер (Neue Einsatzmöglichkeiten für aromatische Chemikalien. Schweisheimer W.), Riechstoffe und Aromen, 1958, **8**, № 3, 66, 68 (нем.)

Указано на возможность применения душистых в-в для придания товарам более приятного запаха (отдушивание кож, красок, чулок, конвертов и т. д.), а также для устранения дурного запаха помещений и т. п. Е. Шепеленкова

58564. Биокосметика. Хагенстрём (Biokosmetik. Hagenström U.), Kosmetik-Parfüm-Drogen Rundschau, 1957, **4**, № 7—8, 95—96 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны некоторые медицинские масла, получаемые из лекарственных трав. Отмечено, что масляные экстракты лекарственных трав содержат не все действующие в-ва растения. Предложен новый тип косметич. масла, получаемого из медовой травы особым

способом. Цветы медовой травы растирают, заливают в стакане оливковым маслом и после встряхивания подвергают в теплом месте брожению. По окончании брожения стакан закрывают и подвергают действию солнечных лучей до приобретения маслом светящегося красного цвета (~6 недель). Затем массу фильтруют, масло после некоторой выдержки отделяют от водн. фазы, сушат Na_2SO_4 и фильтруют. Метод предусматривает применение свежего сырья, невысокие т-ры. Возможно применение и увлажненного сырья, причем кол-во воды должно соответствовать содержащемуся кол-ву в свежей траве. Получаемые таким образом масла применяют в косметике как защитные средства для кожи, питательные масла, масла для волос, для массажей, в качестве добавки к питательным кремам, воде для волос, лица, бритья и др. А. Войцеховская

58565. **Основы процесса переведения веществ в растворимое состояние и его значение для препаративной косметики. Шафт** (Grundzüge der Lösungsvermittlung und ihre Bedeutung für die präparative Kosmetik. Schafft G.), Kosm. Monatsschr., 1957, 6, № 8, 6—7 (нем.)

Изложены основы и рассмотрен химизм процесса переведения нерастворимых в воде в-в в растворимое состояние. А. Войцеховская

58566. **Ионообменные смолы в косметических препаратах. Кресман** (Ion exchange resins. Kressman T. R. E.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 4, 212—221 (англ.)

Рассмотрены свойства и применение ионообменных смол. Указано на возможность применения ионообменных смол в средствах от пота и дезодорантах, а также в качестве основ для медикаментов и мазей. Библ. 13 назв. Г. Мелешкина

58567. **Применение алейрона и биалейрона в косметике. Авалле** (Aleurone — Bialeurone — angewandt für die Kosmetologie. Avalle Nadia), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 13, 375, № 14, 398—399; Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 7, 200—202 (нем.); J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 6, 343—344 (англ.)

Алейрон (I) — активно действующее в-во, содержащееся в периферич. части зерна пшеницы. Получение экстрактов I, обладающих биологич. активностью, следует осуществлять только биологич. путем с применением спец. аппаратов. Таким путем получают жидкость светло-желтого цвета следующего состава (в %): влага 10,15, зола 15,75, азот аминный 0,471, азот общий 3,88, жир 27,25, целлюлоза — следы, углеводы 22,0. Наиболее конц. дистиллят (биалейрон) получают дистилляцией I при нормальном давлении пара. Оба продукта имеют максимумы поглощения при 215 и 275 $m\mu$. I дает яркое окрашивание с 2,4-динитрофенилгидразином, следовательно, имеет альдегидный или кетонный характер. Определение лабильного растворимого фосфора дало отрицательный результат. Биалейрон вводят в смеси с дезинфицирующими в-вами в косметич. средства для устранения морщин и омолаживания кожи. А. Войцеховская

58568. **Окисляющие споласкивающие средства при холодной завивке. Рюмеле** (Oxydierende Spülmittel bei der Kaltwelle. Eine kritische Überprüfung. Ruemele T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 23, 695—696 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

58569. **Проявление аллергии под влиянием продуктов косметической и химической промышленности. Жюон** (Manifestations allergiques en cosmétologie et en chimie industrielle. Juon M.), Parfum., cosmét., savons, 1958, 1, № 1, 24—26 (франц.)

Ввиду участившихся случаев аллергич. заболеваний рекомендуется выпускаемые на рынок новые хим. продукты (в частности, для косметики) предварительно испытывать на аллергич. действие (дан краткий обзор известных методов испытаний), а также обратить внимание на возможную их порчу при хранении. Кроме того, следует соблюдать гигиену труда в хим. произ-ве. Е. Смольянинова

58570. **О всех функциях кожи и их значении для косметики. Брабец** (Über alle Funktionen der Haut und ihre Bedeutung für die Kosmetik. Brabetz Veit), Kosmetik-Parfum-Drogen Rundschau, 1957, 4, № 11—12, 182—184 (нем.)

58571. **Повреждение кожи жидкостями для холодной завивки волос. Скейп** (Hautschädigungen durch Kaltwellflüssigeiten. Skeip C.), Kosmet. Monatschr., 1957, 6, № 5, 6—8 (нем.)

Обзор работ по повреждениям кожи и волос жидкостями для холодной завивки. Е. Шепеленкова

58572. **Лабораторная и клиническая оценка антисеборрейных агентов. Льюбау** (The laboratory and clinical evaluation of anti-seborrhoeic agents. Lubowe Irwin I.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 12, 1274—1277 (англ.)

Изучено лабор. и клинич. действие антисеборрейных агентов. Лучшее действие оказывают соли четвертичных аминов, нетоксичные органич. соединения, содержащие серу, и различные хим. комбинации галоидсодержащих фенолов. Отмечено, что начинают находить применение гормоны, аминокислоты, ферменты, витамины. pH средств против себорреи должен быть 5—7,5. И. Вольфензон

58573. **Испытания действия на кожу препаратов тиогликолевой кислоты. Скейп** (Läppchenteste mit Thioglykolsäurepräparaten. Skeip C.), Kosmet. Monatschr., 1957, 6, № 6, 10—12 (нем.)

Обзор работ.

58574. **Дистилляционные воды. Бурде** (Gli idrolati. Bourdet E.), Riv. ital. essenze profumi, piante affic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 10, 513—516 (итал.)

Описано получение и свойства стягивающих (волшебный орех, роза, василек, донник, подорожник), тонизирующих (волшебный орех, роза, бузина), успокаивающих (цветы, плоды и листья апельсинов, липа, мальва, лавровишня), смягчающих (салат, мальва, иланг-иланг) и способствующих заживлению ран (василек, лаванда, шалфей) дистилляционных вод. А. Верещагин

58575. **Дисперсность пигментов в губной помаде. Якович** (Dispersion of pigments in lipstick. Jakovics Mary), Drug and Cosm. Ind., 1957, 80, № 3, 316—317, 400—402 (англ.)

Рассмотрена зависимость стабильности губных помад (ГП) от дисперсности используемых пигментов и равномерности их распределения в жировой основе. Найдено, что неравномерное распределение пигментов способствует отделению масляной фазы в виде мельчайших капель на поверхности ГП в процессе хранения. Дисперсность пигментов влияет также на оттенки ГП и их структуру. Приведены графич. данные и микрофотографии, полученные в процессе проведенных исследований. Т. Волкова

58576. **Реология. Обзор для химиков, работающих в косметической промышленности. Скарбро** (Rheological review for cosmetic chemists. Scarbrough A. L.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 5, 306—315 (англ.)

58577. **Маски для лица. Яновиц** (Face masks. Janowitz Herbert C.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1958, 31, № 3, 267, 266 (англ.)

Описаны различные маски для лица: в виде пасты, основанной на каолине, бентоните и других глинах; в виде лосьонов и кремов с использованием в каче-

стве загустителей камеди акации, альгината Na; маска, содержащая экстракт плаценты. Для смягчения кожи и придания ей свежести используют состав, в который входят (в *г*): пепсин 40—50, лимонная к-та 20, NaCl 9 и лактоза 40. Т. Волкова

58578. Аэрозоли. Арлан (Au sujet des aérosols. Harlan F.), Parfum., cosmét., savons, 1958, 1, № 1, 35—36 (франц.)

Отмечается слабое развитие произ-ва аэрозолей в Европе по сравнению с Америкой. Недостаточный сбыт аэрозолей, возможно, происходит из-за недостаточного знакомства потребителей с этим видом упаковки. С целью увеличения произ-ва аэрозолей во многих странах проведены съезды по данному вопросу, создан комитет, выработавший опросную анкету (последняя приведена в статье). Е. Смольянинова

58579. Развитие методов внутреннего покрытия гибких туб восками (Англия). Холмс (Developments in British methods for the internal wax coating of collapsible tubes. Holmes G. E.), Brit. Packer, 1958, 20, № 1, 37 (англ.)

Описываются английские методы защитного воскового покрытия гибких туб. Более совершенным является метод распыления расплавленного воска на холодные стенки туб, которые в дальнейшем подвергают действию сжатого воздуха, нагретого до ~ 250°. Этот метод обеспечивает получение равномерного покрытия с гладкой внутренней поверхностью, не имеющей пор. Т. Волкова

58580 П. Получение галогенидов ненасыщенных органических соединений. Сурматис (Preparation of unsaturated acyclic halides. Surmatis Joseph Donald) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2780658, 5.02.57

Цис-1-галоид-3,7-диметилоктен-2 получают р-цией 1,5-диметил-1-винилгексанола-1 с конц. р-ром галоидоводородной к-ты, напр., с ~ 37%-ной HCl или ~ 48%-ной HBr. В колбе емк. 3 *л* конденсируют 1 *л* жидкого NH_3, к нему в течение 30 мин. прибавляют 28 *г* Na кусочками весом ~ 0,1 *г*. В перемешиваемую смесь пропускают сухой C_2H_2, пока смесь не обесцветится, затем C_2H_2 пропускают со скоростью ~ 1 *л* в 30 мин. К перемешиваемой реакционной смеси прибавляют в течение 1 часа р-р 128 *г* 6-метилгептанона-2 в равном объеме эфира, перемешивание ведут 16 час., NH_3 отгоняют, остаток постепенно прибавляют к 1 *л* 5%-ной H_2SO_4. Масло отделяют, промывают водой и перегоняют. Получают 1,5-диметил-1-этинилгексанол-1, т. кип. 132°/150 *мм*, $n^{25}D$ 1,4380. 308 *г* 1,5-диметил-1-этинилгексанола-1 гидрируют в 500 *мл* петр. эфира над 20 *г* Pb-Pd/$CaCO_3$-катализатора (Helv. Chim. Acta, 1952, 35, 450) при 20—30° и атмосферном давлении до присоединения 2 атомов Н. Колбу заполняют N_2, катализатор отфильтровывают. Перегонкой выделяют 1,5-диметил-1-винилгексанол-1 (т. кип. 81°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4350), 234 *г* которого помещают в колбу (емк. 2 *л*) с мешалкой. Прибавляют 600 *мл* 48%-ной HBr и перемешивают 2 часа при ~ 20°. Масло отделяют, промывают 2 раза по 500 *мл* воды, сушат над $CaCl_2$. Получают *цис*-1-бром-3,7-диметилоктен-2, являющийся душистым в-вом. Б. Фабричный

58581 П. Косметические продукты. Янистин (Kosmetische Zubereitungen. Janistyn Hygo). Пат. ФРГ 957597, 7.02.57

Патентуются косметич. средства, содержащие липоидный экстракт овса (Э), кол-во которого может колебаться в широких пределах (1—30% и выше). Примеры. 1. Масло для смазывания кожи состоит (в ч.): из 5—10 Э, 20—30 изопропилпальмитата (I), 20—30 арахисового масла, 5—20 парафинового масла, 50 жидкой части ланолина. 2. Безводн. крем для кожи: 20 Э, 40—50 I, 5 моностеарата глицерина, 5 сорбитантриолеата, 10—15 цетилового спирта, 5—10 воска. 3. Крем для кожи: 10 Э, 10 моностеарата глицерина, 3 пеногенного эмульгатора, 5 I, 5 стеариновой к-ты, 67 воды, глицерин, отдушка консервирующее средство. Н. Фрумкина

58582 П. Препараты против пота. Теллер (Anti-perspirant stick. Teller W. Kedzie) [Pharma-Craft Corp.]. Пат. США 2732327, 24.01.56

Патентуется препарат против пота в виде палочки, содержащей (в ч.): 95%-ный спирт 69,0 или 81,8; стеарат Na (I) 6,9; воду 12,8—0, карбитол 1,4; 43%-ный водн. р-р натрийцирконийлактата (II) 9,2; отдушку (III) 0,45; гексахлорофен 0,25. Все ингредиенты, кроме II и III, смешивают, нагревают до 70° и оставляют при этой т-ре до полного растворения I, затем добавляют II и снова перемешивают; III прибавляют перед тем, как смесь (при 65—67°) выливают в формы, имеющие т-ру 20°. Г. Молдованская

См. также: Парфюмерия Франции 56360. Применение душистых в-в и пряностей с высоким содерж. эф. масел в пищевой пром-сти 59234, 59728. Эф. масла *Melaleuca viridiflora* 22134Бх; терпены, тритерпены, сесквитерпены эф. масел 57551, 57552; 22138Бх. Конденсация кониферилового альдегида в неочищ. эвгеноле 22131Бх. Изучение *R*-гомокамфенилона 57550

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

58583. Развитие венгерской фотохимической промышленности. Леньо (A magyar fotokémiai ipar fejlődése. Lenyó László), Kép-és hangtechn., 1957, 3, № 5—6, 119—121 (венг.)

58584. Фотографическая желатина. Костелац (Fotografska želatina. Kostelac Rajka), Kemija u industriji, 1957, 6, № 12, F-50—F-51 (сербо-хорв.)

58585. Фотографическая эмульсия. Якобович (Fotografska emulzija. Jakobović Vlado), Kemija u industriji, 1957, 6, № 12, F-48—F-49 (сербо-хорв.)

58586. Нормализация рабочих свойств проявителя. Глушко В. Д., Акоева Е. Г., Полигр. произ-во, 1957, № 8, 12—13

Рабочие свойства проявителя поддерживаются автоматич. поступлением во время перерыва в проявлении подкрепляющего р-ра из резервуара (Р) по шлангу в кювету (К). Центр крепления К смещен относительно центра тяжести; по окончании проявления К опускается и при этом уровни жидкости К и Р выравниваются. Снижение уровня р-ра в Р, служащем гидравлич. затвором, приводит к проникновению воздуха по трубке в Р, снижению разряжения и заполнению Р до исходного уровня. В процессе проявления р-р в кювету не поступает, так как отверстие для поступления р-ра выше уровня жидкости в Р. К снабжена термостатирующим устройством, состоящим из холодильника, электронагревателя и температурного реле. Р снабжен подъемным механизмом и заполняется через герметически закрывающееся отверстие. Состав подкрепляющего р-ра (*г/л*): метол 10, гидрохинон 12; сульфит натрия кристаллич. 80, поташ 60. М. Панфилов

58587. Исследование фотографической бумаги, применяемой в бильдаппаратах. О способе электротермохимического проявления. Кикути, Йосинага, Нагасима, Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 8, 20—21 (японск.)

58588. Некоторые принципиальные вопросы сенситометрии многослойных цветофотографических мате-

риалов. Гороховский (Einige grundsätzliche Fragen der Sensitometrie der mehrschichtigen farbenphotographischen Materialien. Gorochowsky Ju. N.), Z. wiss. Photogr., 1956, **51**, № 1—6, 17—58 (нем.)

Рассматриваются основные вопросы сенситометрии многослойных цветографич. материалов (МЦМ), исходя из единства методов сенситометрии черно-белых и цветных фотографич. слоев и специфич. особенностей последних в связи с трехслойным строением цветного субтрактивного изображения и избирательным спектральным поглощением красителей, образующихся в слоях в различных кол-вах и соотношениях и являющихся причиной ощущения цвета. Фотографич. эффект для цветных полей МЦМ при спектрофотометрич. методе измерения светопоглощения красителей количественно оценивается а) по отдельным слоям в виде поверхностных конц-ий (*C*) трех красителей, составляющих цветное поле; б) по суммарному визуальному или фотографич. действию всех трех красителей цветного поля в целом в виде эффективных плотностей (D эфф. действующих на три спектрально избирательных приемника излучений (три цветоощущающих элемента глаза — для позитива — или три отдельных слоя позитивной пленки — для негатива). При этом величины визуальной и фотографич. эквивалентно-серой плотности (ВЭСП и ФЭСП) рассматриваются одновременно как денситометрич. мера *C* и *D* эфф.соответственно для позитивных и негативных МЦМ. Спектросенситометрич. методом исследовалось распределение спектральной чувствительности (S_λ) слоев и зависимость коэф. контрастности (γ_λ) отдельных слоев от λ. Для негативных пленок распределение S_λ, более однозначно в связи с относительной независимостью γ_λ от λ. При спец. исследовании аддитивности фотографич. действия спектрально различных лучей на МЦМ установлено, что отклонения от аддитивности невелики по сравнению с черно-белыми слоями. Исследование взаимного влияния слоев при цветном проявлении показало, что ход характеристич. кривой отдельного слоя становится неоднозначным и форма кривой зависит от степени освещения двух других слоев при экспонировании, т. е. от цвета действующих лучей. Расчетное и эксперим. исследование величин $D_{эфф}$, их аддитивности и денситометрич. определения для негативных слоев показало ограниченность пределов соблюдения аддитивности и возможность лишь приближенного их денситометрич. определения. Для позитивных слоев аддитивность $D_{эфф}$ соблюдается в пределах практически измеряемого диапазона поверхностных конц-ий красителей, и определение их возможно с достаточной точностью. Исследован вопрос о целесообразности выбора красителя для численного определения общесенситометрич. свойств цветной многослойной пленки как общего целого: его светочувствительности (*S*) и коэф. контрастности. Особое значение для выбора критерия *S* приобретают слои, в которых образуется пурпурное изображение, определяющее в значительной степени яркостный контраст фотографич. изображения. Л. Крупенин

58589 К. **Технология обработки кинофотоматериалов (Учебн. пособие для киновузов). Блюмберг И. Б.** М., «Искусство», 1958, 519 стр., илл., 12 р. 50 к.

58590 П. **Производные белковых веществ и их получение. Элинс, Беллис, Гейтс** (Protein derivatives and their preparation. Elins Herbert S., Bellis Donald C., Gates John W., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2763639, 18.09.56

Продукты р-ции белковых в-в (I) и, в частности, желатины (II) с органич. сложными эфирами (III) имеют хорошие свойства — вязкость, набухаемость, растворимость и изоэлектрич. точку. Наиболее подходят: фенильные эфиры с электроотрицательными группами в орто- или пара-положении к фенольному кислороду, напр. *n*- и *o*-нитрофенилацетаты; алкильные, арильные и аралкильные эфиры ароматич. к-т, в которых имеется в кислотном остатке электроотрицательная группа в орто- или пара-положении к карбоксилу, напр. этилхлор-, этилнитро-, алкоксибензоат и фенилсалицилат; III карбоновой к-ты и ненасыщ. спиртов, напр. изопропенил-, винил-, кротонилацетат. Водн. р-р II или другого I нагревают (1/2 часа и более) с р-ром одного из указанных III при повышенном pH. Можно применить не воду, а другие р-рители I, напр. формамид. Оптимальный pH 9—11; т-ра 30—70°. В ходе р-ции желательно прибавлять щелочь, поддерживая постоянным pH. По окончании р-ции белковое в-во может быть извлечено нейтр-цией к-той, осаждением его посредством охлаждения (в случае I) и промыванием холодной водой. Если используется не II, а другие I, то их коагулируют и промывают водой. Полученные производные II отличаются, кроме указанных преимуществ, устойчивостью по отношению к дублению CH_2O и в особенности $KCr(SO_4)_2$. Пример. 100 ч. желатины диспергируют в 400 ч. воды при pH 9,6. К полученной дисперсии прибавляют при 40—45° в течение 20 мин. р-р 21,1 ч. *o*-нитрофенилацетата в 40 ч. ацетона, перемешивают и поддерживают при начальных т-ре и pH в течение процесса прибавления и еще 30 мин. Затем pH доводят до 6 HCl-к-той с последующим охлаждением, измельчением и промывкой водой (24 часа). Продукт сушат и экстрагируют метанолом. Выход производного II 85 ч. К. Мархилевич

58591 П. **1-бензил-3-β-оксиэтил-2-тиомочевина. Мур** (1-benzyl-3-β-hydroxyethyl-2-thiourea. Moore Ralph G. D.) [General Aniline & Film. Corp.]. Пат. США 2753374, 3.07.56

1-бензил-3-β-оксиэтил-2-тиомочевину (I), образующую комплексные соединения, применяют для повышения скорости аммиачного проявления диазотипных светочувствительных материалов. I получают с хорошим выходом р-цией 2-аминоэтанола (II) с бензилизотиоцианатом (III) в инертном разбавителе, кипящем выше 60°, напр., изопропиловом, бутиловом, изобутиловом, бензиловом спирте. Р-цию предпочтительно проводить при избытке II. Пример. К р-ру 16,6 *г* II в 40 *мл* изопропилового спирта при перемешивании добавляют 33,9 *г* III в течение 15 мин. Р-ция начинается немедленно. Т-ру повышают до 60° и поддерживают на этом уровне периодич. охлаждением. Через полчаса после введения всего III р-р охлаждают. Кристаллич. осадок через несколько часов отфильтровывают, продукт промывают холодным изопропиловым спиртом и высушивают в вакууме. Выход 18 *г* или 31%; т. пл. 59,5—61°. Вторая порция кристаллов получена при концентрировании фильтрата, т. пл. 56—58°, выход повышается до 50%. В первой порции в-ва по анализу N—13,2% (теоретич. 13,35). С. Бонгард

58592 П. **Применение диазотипии при фотомеханическом изготовлении металлических клише. Зюс** (Verfahren zur photomechanischen Herstellung von Metalldruckformen unter Verwendung von Diazosulfonaten als lichtempfindliche Substanzen. Süs Oskar) [Kalle und Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 955928, 10.01.57

Соли диазосульфонатов с ароматич. аминами ф-лы $R{-}N{=}N{-}SO_3H \cdot H_2NR'$ (R — ароматич. или гетероциклич. остатки, образующие достаточно светочувствительные и устойчивые диазосоединения, не содержащие карбоксильных или других групп, повышающих растворимость соединения в воде; R′ — арома-

тич., гидроароматич. или гетероциклич. остатки, преимущественно первичные амины многоядерных соединений, напр., бензидин, дианизидин, диаминодифенилметан, которые, входя в состав молекулы, понижают растворимость ее в воде) применяют в виде р-ров в органич. р-рителях, напр. эфирах гликоля, для полива светочувствительного слоя при фотомеханич. изготовлении металлич. клише. В р-р, по мере надобности, добавляют щелочно-растворимые смолы, способствующие пленкообразованию. При обычной экспозиции нанесенного на металлич. пластинку и высушенного слоя освещенные места меняют первоначальную желтую окраску на синюю или коричневую и теряют способность растворяться в воде и водн. р-рах щел. металлов. Обработкой слоя 2—10%-ным р-ром Na_2HPO_4 или Na_3PO_4 неэкспонированные участки удаляют, полученное изображение обрабатывают 10%-ным р-ром H_3PO_4 и металлич. пластинку с рельефным изображением применяют в качестве клише. В. Крол

58593 П. Способ и устройство для изготовления цветных растров расслаиванием многоцветного слоистого блока. Валь (Verfahren und Verrichtung zur Herstellung von Farblinienrastern durch Schälen eines Mehrfarbenschichtblockes. Wahl Karl) [Emimeta Fabrikationsanstalt]. Пат. ФРГ 963215, 2.05.57

Описана машина для отлива из соответственно окрашенного, напр., ацетилцеллюлозного коллодия многослойных блоков, состоящих из нескольких слоев плоскопараллельных линейных растров, применяемых в аддитивном способе цветной фотографии. Блок легко делится на отдельные растры. Для одновременного отлива растров, окрашенных в красный, зеленый и синие цвета, на машине устанавливаются три фильеры, питаемые соответственно окрашенным коллодием. В. Крол

58594 П. Способ изготовления субтрактивных трех- или четырехцветных позитивных копий с образованием двух или трех цветов в одном галоидосеребряном слое. Ноак (Verfahren zur Herstellung von subtraktiven Zwei-, Drei- oder Vierfarbenfilmen, bei dem zwei oder auch drei Teilbilder in einer einzigen Halogensilberschicht vereinigt werden. Noack Franz). Пат. ФРГ 960050, 14.03.57

Для получения цветного позитивного фильма, в котором все три одноцветных изображения находятся в одном слое, применяют три черно-белых цветоделенных негатива (ЦН). «Красный» ЦН служит для печати серебряного изображения на черно-белой позитивной пленке. Это изображение обрабатывают и промывают обычным путем до нанесения следующего частичного изображения. «Синий» ЦН применяют для изготовления матрицы, с которой на ту же позитивную пленку переносят желтое изображение способом гидротипной печати. С «зеленого» ЦН получают вспомогательную позитивную копию, с которой печатают изображение на сенсибилизированный хромовой солью желатиновый слой исходной позитивной пленки. Рельеф набухания экспонированной пленки окрашивают в пурпурный цвет; при этом экспонированные участки остаются неокрашенными. Затем первоначально полученное серебряное изображение обрабатывают в отбеливающе-окрашивающем р-ре, где образуется голубое частичное изображение. В. Крол

58595 П. Светочувствительный материал для фотомеханического изготовления клише. Нейгебауэр, Эндерман (Lichtempfindliches Material für die photomechanische Herstellung von Druckformen. Neugebauer Wilhelm, Endermann Fritz) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 938233, 26.01.56

Светочувствительный материал (СМ) для клише плоской печати состоит из металлич., предпочтительно, Al-пластинки или пленки и светочувствительного слоя из эфира нафтохинон-(1,2)-диазид-(2)-сульфокислоты (I). В СМ применяют I ф-л $D—SO_2—O—C_6H_2—(X)(OH$-*м*)(COR-*п*) или $D—SO_2—O—C_6H_2(X)(OH$-*п*)-(COR-*м*), где D — остаток нафтохинон-(1,2)-диазида, X—H или OH; R—H, OR′, NR^2R^3, а также замещ. или незамещ. алкил, арил или гетероциклич. остаток; R′ — алкил или арил; R^2 и R^3—H, алкил или арил. I получают конденсацией эквимолярных кол-в нафтохинон-(1,2)-диазидсульфохлорида с соединениями ф-л C(OH)=C(X)CH=C(COR)C(OH)=CH (циклич.) или C(OH)==CHC(X)=C(OH)C(COR)=CH (циклич.) в органич. р-рителе (диоксане) в присутствии бикарбонатов или карбонатов щел. металлов, которые вводят в реакционную смесь в виде водн. р-ров. Для предотвращения образования красителя конденсационные средства добавляются в кол-вах, которые обеспечивают нейтр. или слабокислую р-цию среды к окончанию конденсации. Продукт выделяют из профильтрованного через активный уголь р-ра подкислением разб. HCl. Пример. 2 *г* эфира 2,3,4-триоксибензофенонафтохинон-(1,2)-диазид-(2)-5-сульфокислоты растворяют в 100 *мл* гликольмонометилового эфира. Фильтрованный р-р наносят на Al-пленку и слой высушивают горячим воздухом. Для получения клише экспонированный слой обрабатывают ватным тампоном, смоченным 1,5%-ным р-ром Na_3PO_4, причем на подложке остаются неэкспонированные участки. После промывки водой рельеф протирают тампоном, смоченным 1%-ным р-ром H_3PO_4, содержащим декстрин или гуммиарабик, и окрашивают печатной краской. С. Бонгард

См. также: Общие вопросы 56834, 57832. Скрытое изображение 56835. Сенсибилизация оптич. 58397, Оптич. отбеливатели 58398, 58399. Проявление 56836

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

58596. Развитие добычи и потребления угля в европейских странах народной демократии. Синько В. И., Уголь, 1958, № 2, 43—47

58597. Общие тенденции энергопотребления в применении к топливным проблемам Австралии. Браун (World energy trends in relation to Australia's fuel problems. Brown H. R.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, 198, 387—394 (англ.)

Анализируются перспективы развития мировых потребностей в различных видах энергии, в частности углей. Дается оценка состояния топливной пром-сти Австралии, отличающейся низкой эффективностью использования углей; рекомендуется проведение широкой системы мероприятий по ее повышению. Т. Мухина

58598. Международная классификация угля. Кинг (International coal classification. King J. G.), Coke and Gas, 1957, 19, № 215, 152—154, 160 (англ.)

58599. Гравиметрические определения как элемент классификации некоторых сортов румынского угля. Блум, Нистор (Determinări gravimetrice, ca element de clasificare al unor huile romîn eşti. Blum I. Nistor I.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti 1956, 18, № 3—4, 221—229 (рум.; рез. русск., франц.)

Показано, что гравиметрич. разделение некоторых румынских углей происходит главным образом вследствие различий в структуре органич. массы и лишь частично за счет неоднородности неорганич. части. Это позволяет использовать метод гравиметрич. разделения при классификаци углей. Д. Цикарев

58600. **Терминология петрографических компонентов каменных углей для технологических целей. Дворин С. С.,** Кокс и химия, 1957, № 7, 9—12

58601. **О петрографической характеристике коксовых углей. Маковская** (Neue Wege zur petrographischen Kennzeichnung von Kokskohlen. Mackowsky M., Th.), Proc. Internat. Comm. Cal. Petrol., 1956, № 2, 39—42. Discuss., 42 (нем.)

Предложено коксовые угли (У) Рурской области и других стран, представляющие сумму нескольких типов, характеризовать по микролитотипам (кларит, витринертит, клародюрит, дюрит, витрит, фюзит, горючий сланец) и типам слагающих их У (газопламенные, газовые, жирные, тощие и проч.). При исследовании пластич. свойств в пластографе Эхтергоффа показано, что оценку коксующихся свойств У следует давать главным образом на основе петрографич. колич. анализа по типам У; мацеральный анализ вполне удовлетворяет лишь при оценке углефицированной массы однородно составленных коксовых У.

Д. Цикарев

58602. **Петрографическая и физико-химическая характеристика углей Фынфынского месторождения. Зюлковский Я., Лесьняк Я., Ван-Цзутунь, Цю Вэй-ган,** Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1957, 2, № 4, 300—310 (кит.; рез. русск.)

В пермско-карбоновых углях Фынфынского месторождения из петрографич. микрокомпонентов первое место занимает витрен. Матовый внешний вид пластов обусловлен тем, что в них имеются тонкие прослойки с рассеянным минер. в-вом, определяющим также и пониженную характеристику обогатимости угля. По своим технич. свойствам эти угли принадлежат к хорошо коксующимся.

А. Шахов

58603. **Лабораторные исследования некоторых бурых углей. Свиренко В. Д.,** Уч. зап. Чкаловского гос. пед. ин-та, 1956, вып. 8, 449—452

Приведены следующие результаты лабор. исследований бурых углей Хабаровского и Яман-Юшатырского месторождений (в % на сухой уголь соответственно): зола 13,1—18,9 и 29,4—35,9; выход летучих в-в 53,7—59,2 и 40,6—48,6; S общая 0,4—1,2 и 0,4—2,6; выход смолы 17,5—20,2 и 10,1—13,5; калорийность 5570—6310 и 4130—4930 *ккал/кг*. Приведена характеристика сырой смолы и ее фракций.

Г. Стельмах

58604. **Влажность угля при 100° С (Изотермы десорбции водяных паров лигнитом при температуре 100° С). Буймович Д.,** Ж. электротехн. и энергет. Акад. РНР, 1956, 1, № 2, 135—141

Исследовалась десорбция водяных паров и влажность румынских лигнитов при 100°. Построены изотермы десорбции в зависимости от парц. давления водяных паров, приведены описание и чертеж прибора.

А. Вавилова

58605. **Битумы бурого угля и их термическое разложение при полукоксовании. II. Термическое разложение битумов и восков. Ковальский** (Bituminy z ziemnistego węgla brunatnego i ich rozkład termiczny podczas wytlewanią. II. Rozkład termiczny bituminow i woskow z nich wyodrębnionych. Kowalski J.), Przem. chem., 1956, 12, № 12, 693—696 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены опыты полукоксования в реторте Фишера — Шрадера битумов, полученных экстрагированием в полузаводском масштабе бурых углей бензолом, а также восков, выделенных бензолом и ацетоном из сырых восков по методу Штейнбрехера, и восковых к-т. Получены данные по выходам и составам продуктов полукоксования; сделаны выводы о хим. природе исходных в-в и протекающих при термич. воздействии изменениях. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 37542.

К. З.

58606. **Организация исследований по бурым углям в Англии. Драйден** (Organizacija raziskav premogov v Veliki Britaniji. Dryden I. G. C.), Vest. Slov. kem. društva, 1956, 3, № 1—2, 43—49 (словенск.)

Краткий обзор постановки и состояния исследовательских работ по бурым углям и их использованию в Англии. Сделан выход о необходимом развитии подобных исследований в Югославии.

К. З.

58607. **Исследование некоторых свойств испанских углей. Корралес-Сарауса** (Estudio estadrstico de algunas propiedades de los carbones españoles. Corrales Zarauza J. A.), Bol. inform. Inst. nac. carbón, 1957, 6, № 35, 210—220 (исп.; рез. франц., англ.)

Изучена зависимость между составом углей Испании и некоторыми их свойствами (теплотворностью, выходом летучих в-в, степенью ароматизации, индексом вспучивания и проч.), а также найдены ур-ния и численные значения, хорошо совпадающие с аналогичными данными для углей других стран. Указывается на возможность использования определений индекса вспучивания как параметра для определения теплотворности и отношения Н : С и О : С в качестве параметра, характеризующего каменные угли.

Д. Цикарев

58608. **Изменение структуры, степени дисперсности и предельного напряжения сдвига торфов при промораживании. Воларович М. П., Гусев К. Ф., Марков С. Н., Тропин В. П.,** Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 401—405 (рез. англ.)

Изучение структуры торфов с помощью рентгеноструктурного, дисперсионного и реологич. методов показало исчезновение дифракционных максимумов после промораживания при т-рах —15 и —25°. При промораживании происходит коагуляция торфа и появление грубодисперсной фракции размером 100—500 μ.

Н. Гаврилов

58609. **Добыча и подготовка коксового угля месторождения Комло (Венгрия). Бодан** (A komlói kokszszén termelése és előkészítése. Bóday Gábor), Kohász. lapok, 1957, 12, № 8—9, 348—358 (венг.)

После геологич. характеристики месторождения и стратиграфич. особенностей, затрудняющих эксплуатацию, описаны физ.-хим. свойства добываемых углей с точки зрения коксуемости (гранулометрич. состав, зольность, выход летучих в-в, спекаемость и т. д.). Дана схема рационального контроля подготовки.

С. Розенфельд

58610. **Обогащение углей для коксования. Дас-Гупта, Лахири** (Washing coal for coking. Das Gupta N. N., Lahiri A.), Indian Mining J., 1956, 4, № 9, 95—99 (англ.)

На основании изучения свойств кокса из обогащенных и необогащенных углей Индии показана возможность улучшения качества кокса (снижение зольности, повышение однородности и механич. прочности, повышение т-ры плавления золы) при использовании обогащенных углей, а также увеличения сырьевой базы коксования. Рассмотрено влияние свойств и состава кокса на производительность доменных печей.

Д. Цикарев

58611. **Сравнительное изучение применения дешевых реагентов при флотации углей. Лутхра, Саркар, Лахири** (A comparative study on the use of cheap reagents in coal flotation. Luthra G. B. S., Sarkar G. G., Lahiri A.), Indian Mining J., 1956, 4, № 9, 92—94, 106 (англ.)

Лабораторные исследования по флотации выполнены на индийских углях с применением флотореагентов: керосина, соснового масла, крезола и др.; угли измельчались до величины зерна < 2,5 *мм*. Удовлетворительные результаты получены при расходе кероси-

на 1,3 *кг* на 1 *т* угля. Лучшие результаты дает смесь 1,3 *кг* керосина и 0,2 *кг* крезола. В качестве флотореагента возможно применение соляного р-ра, однако обогащенный уголь нужно тщательно очищать от хлоридов, поскольку максим. допустимое содержание их в угле для коксования — 0,05%. А. Агроскин

58612. **О применении «детергента советского» при флотации каменноугольной мелочи. Власова Н. С., Плаксин И. Н.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 11, 52—56

При выяснении возможности использования «детергента советского» (ДС) при флотации каменноугольной мелочи установлена целесообразность применения для труднообогатимых углей ДС в кол-ве 0,25—0,5 *кг/т* в смеси с сульфированным керосином (СК) в кол-ве 0,5—1 *кг/т*, причем скорость флотации оказывается выше, чем при применении смеси СК и деэмульгатора (время съема концентрата меньше на 2—4 мин.). Давая несколько худшие результаты по селективности, применение смеси ДС и СК позволяет снизить расход реагентов в 1,5—2 раза и стоимость их в 1,7—2,2 раза; интенсивность флотации при этом увеличивается. Устойчивость пены зависит от конц-ии ДС и повышается с ее увеличением. А. Вавилова

58613. **Особенности развития обогащения угля в Чехословакии. Славнин Г. П.,** Кокс и химия, 1957, № 4, 58—60

58614. **Подготовка и обогащение угля на Дунайском металлургическом комбинате. Швертнер, Шумицкий** (Szénelőkészítés és szénmosás a Dunai Vasműben. Schwertner János, Schumicky Imre), Kohász. lapok, 1957, 12, № 8—9, 359—364 (венг.)

Подробное описание пускового периода углеобогатительной установки комбината. Уголь поступает с месторождений Печ и Комло с зольностью 22—29%, проектная зольность после обогащения ~ 10%. Обогащение осуществляется по проекту советских инженеров на отсадочных машинах для фракции > 1 *мм* и на флотационных машинах для фракции < 1 *мм*. Флотореагенты (1,2 *кг/т*) — керосин или газойль, как коллектор, и амиловый спирт в качестве вспенивателя. С. Розенфельд

58615. **Установка для обогащения угля в Джамадоба (Индия).**— (Coal preparation plant in India.—), Overseas Engr, 1957, 31, № 359, 138—139 (англ.)

Краткое описание установки циклонного типа (конус Чанса) для обогащения углей в песчано-водной суспензии; производительность установки 300 *т* угля в час. Наличие регулирующей аппаратуры позволяет поддерживать плотность среды, отклоняющейся от требуемого значения в пределах ± 0,01. Д. Цикарев

58616. **Новые машины и аппараты для обогащения угля в минеральных суспензиях. Дремайло П. Г., Попов А. А.,** Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, 1957, вып. 4, 13—20

Приведены описание, схемы и технич. характеристики новых машин и аппаратов для обогащения угля в минер. суспензиях, а также результаты работы на этом оборудовании. А. Вавилова

58617. **Тенденции в проектировании современных обогатительных установок. Апдеграфф** (Trends in modern cleaning plant design. Updegraff Loy A.), Mining Congr. J., 1957, 43, № 6, 63—68 (англ.)

В связи с увеличением содержания мелочи в добываемом угле (У) и снижением его качества отмечены следующие основные тенденции в развитии техники обогащения: создание эффективных флотореагентов; конструирование новых типов грохотов, позволяющих производить сортировку У с высокой влажностью; введение термич. сушки в псевдоожиженном состоянии; оборудование хранилищ для влажного угля и т. д. Приводится краткий обзор состояния угледобычи и техники обогащения в Западной Европе. Д. Цикарев

58618. **Сушка угля в псевдоожиженном состоянии. Ионеску, Ангел** (Uscarea cărbunilor prin fluidizare. Ionescu Miti, Anghel V.), Rev. minelor, 1957, 8, № 12, 575—576 (рум.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Изложены результаты полупромышленных испытаний по сушке в псевдоожиженном слое лигнита, поступающего на брикетирование. Д. Цикарев

58619. **Некоторые вопросы брикетирования лигнитов. Ионеску, Флоря** (Cîteva aspecte ale brichetării ligniților. Ionescu Miti, Florea Octavian), Rev. minelor., 1957, 8, № 11, 532—537 (рум.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Указывается на многообразие явлений, возникающих при брикетировании румынских лигнитов, отличающихся от обычно описываемых в литературе, и отмечается необходимость проведения исследований в этой области. Д. Цикарев

58620. **Изменение содержания связующего в зависимости от зольности полукокса из лигнита при его брикетировании со связующим. Блум, Розенберг, Калотэ** (Studiul variației procentului de liant în functie de cresterea procentului de cenusă din semicocs la brichetarea semicocsului de lignit cu liant. Blum I., Rosenberg M., Calotă M.), Rev. minelor, 1958, 8, № 12, 551—557 (рум.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Разработана математич. и графич. зависимость кол-ва связующего от зольности полукокса из лигнита при его брикетировании. Д. Цикарев

58621. **Усовершенствование загрузки брикетных прессов. Радемахер, Енихен** (Betrachtungen über den Füllvorgang bei Strangpressen unter besonderer Berücksichtigung der Görlitzer Vierstempelpresse. Rademacher W., Jänichen H.), Bergbautechnik, 1956, 6, № 4, 178—187 (нем.)

Определена зависимость между сечением загрузочного отверстия, числом оборотов пресса и длиной хода штанги. Установлены преимущества принудительной загрузки при помощи поршня. В. Загребельная

58622. **Автоматическое взвешивание угольной шихты. Синельникова Л. А., Сорокин М. И.,** Кокс и химия, 1958, № 3, 55—56

Предложена новая система автоматич. взвешивания шихты, загружаемой в камеры для коксования, состоящая из следующих узлов: рычажные весы с компенсирующей пружиной, мотором и контактным устройством; реверсивный контур; следящая система с электронным реле контроля; счетно-печатающая машина, указатель веса (В); схема управления. Предложенная система обеспечивает автоматич. взвешивание груза до 42 *т*, вычитание В тары, фиксирование чистого В, вычитание В шихты возврата, суммирование чистых В за смену, определение величины каждого В по указателю. Время взвешивания тары 3 сек., брутто 12—13 сек. Д. Цикарев

58623. **Работа коксового завода на саарских углях. Дефоссе** (Une année de marché a 100% de charbons sarrois à la cokerie de Dilling. Desfosses P.), Circ. inform. techn. Centre docum. sidér., 1957, 14, № 7, 1433—1439 (франц.)

В 1955 г. на коксовом з-де в Диллинге (Франция) коксовые печи переведены на работу на смесях саарских углей с полукоксом из них. Для этого реконструирована углеподготовка, построены две батареи по 12 печей Круппа — Лурги для полукоксования, в каждой из которых имеется 6 реторт. Полукоксованию подвергался пламенный уголь с выходом летучих в-в 39%. Получен выход полукокса (содержание летучих 12%) 77%, газа 110 $м^3/т$ с теплотворностью

6000 *ккал/м*³ и смолы 70 *кг/т*. Опыты коксования шихты из 73,5% саарских жирных углей и 13,5% полукокса дали кокс повышенного качества. Загрузка печей снизилась на 3% вследствие меньшей плотности полукокса и более тонкого гранулометрич. состава смеси. Н. Гаврилов

58624. **Опыт коксования брикетов в Германии. Р е е р и н к** (Etudes sur la cokefaction des agglomeres en Allemagne. R e e r i n k W i l h e l m), Ann. mines Belgique, 1956, № 6, 916—922 (франц.)

Обзор работ в ГДР и ФРГ по произ-ву брикетов из различных углей, коксованию брикетов, получению формованного кокса, а также по брикетированию и коксованию смесей углей с рудами. См. также РЖХим, 1958, 30074. Н. Гаврилов

58625. **Батарея коксовых печей Дунайского металлургического комбината. П е ш т и** (A Dunai Vasmű kokszolójának ismertetése. P e s t i G y ö r g y), Kohász. lapok, 1957, 12, № 8—9, 364—371 (венг.)

Описан печной блок 55-камерной коксовой батареи 1-й очереди, выстроенный в 1956 г. по проекту советских инженеров. С. Розенфельд

58626. **Побочные продукты коксования и их переработка на Дунайском металлургическом комбинате. Т о м а ш е к, Д а н ч х а з и** (A kokszolói melléktermékek kinyerése, feldolgozása és a vegyiüzem leírása. T o m a s c h e k E n d r e, D a n c s h á z y G u s z t á v), Kohász. lapok, 1957, 12, № 8—9, 371—377 (венг.)

Даны технологич. описание и характеристика отдельных агрегатов газоочистки (по способу «Тайлокс») сульфатного, бензольного и смолоперегонного цехов. С. Розенфельд

58627. **Разделение коксового газа при различных температурах методом непрерывной адсорбции. Г е о р г и е в Ц. О., Г о л ь б е р т К. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 803

На опытно-лабор. установке проведено исследование процесса разделения коксового газа методом непрерывной адсорбции при —20; 0; 20; 25 и 30°; причем основное внимание обращено на установление миним. величины удельного расхода сорбента — активированного угля АГ-2. При разделении смеси, состоящей из (в об.%): 93,5 CH_4 или N_2; 5,5 этилена (I) и I пропана достигнуто практич. полное извлечение I (99,8%). Показано, что с понижением т-ры адсорбции с 30 до —20° удельный расход АГ-2 уменьшается в $>$ 2,5 раза. Наиболее выгодно вести процесс выделения I при т-ре от 0 до —20°, а технико-экономич. расчетом установлена целесообразность применения метода непрерывной адсорбции для выделения I из коксового, сланцевого и других газов с низким содержанием целевых компонентов. А. Вавилова

58628. **Химические соединения в каменноугольной смоле. Часть III (продолжение). Кислородные соединения. Часть IV. Ароматические углеводороды. Ю р к е в и ч, Р о з и н с к и й** (O związkach występujących w smołach. Cz. III (ciąg dalszy) Związki tlenowe. Część IV — Węglowodory aromatyczne. J u r k i e w i c z J a n, R o s i ń s k i S t e f a n), Koks, smola, gaz, 1957, 2, № 4, 144—149; № 5, 180—188 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

III. Даются диаграммы зависимостей т-р кипения и т-р плавления моно- и дикарбоновых алифатич. к-т и их эфиров от числа атомов С и отношений С/Н в молекуле, а также таблицы основных физ. свойств к-т, эфиров, альдегидов и кетонов.

IV. Рассматриваются свойства ароматич. углеводородов, присутствующих в каменноугольных смолах, причем показано наличие в последних различных гомологов. Приведена систематика некоторых групп ароматич. соединений, приведены примеры предполагаемых р-ций. (Начало части III см. РЖХим, 1958, 55098). К. Зарембо

58629. **Усовершенствование способа очистки сырого бензола путем использования промывных вод конечного холодильника. М о р и** (M o r i T o s h i h a r u), Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 10, 10—14 (японск.)

Если для промывки сырого бензола (СБ) после очистки его H_2SO_4 вместо чистой воды взять нефильтрованную возвратную воду конечного холодильника (содержание в *г/л* NH_3 2,8; CO_2 0,05; H_2S 1,36; Cl 0,036; pH 9,6), то эмульсии с водой не образуется, и СБ легко отделяется от воды в отстойнике. Потери уменьшаются на 4—5%, качество продукта при этом почти не ухудшается. Ю. Ермаков

58630. **Разделение изомеров ксилола. А м э м и я** Chem. Ind. (Japan) Кагаку когё, 1956, 7, прилож., № 2, 274—277 (японск.)

Обзор. Библ. 13 назв.

58631. **Метод оценки пригодности высших фракций угольной смолы для производства фенолформальдегидных смол. В о р о б ь е в** (Analytické hodnotenie vyšších fenolových frakcií uhol'ných dehtov z hl'adiska výroby fenolformaldehydových živíc. Predbežné pôvodné oznámenie. V o r o b j o v V l a d i m í r), Chem. prümysl, 1958, 8, № 1, 50—51 (словацк.; рез. русск., англ.)

По разработанному методу ксиленольные и крезольные фракции смолы, предназначаемые для произ-ва искусств. смол, бромируются 0,1 н. р-ром $KBrO_3$ KBr в кислой метанольной среде с индикацией точки эквивалентности с помощью вращающегося Pt-электрода. Отмечается, что метод дает воспроизводимые результаты при определениях как чистых фенолов, так и технич. продуктов; найденные примерные функциональные зависимости, выраженные в молях Br на 1 моль гомолога фенола, соответствуют практически получаемым при р-циях с формальдегидом. К. З.

58632. **Конструкция и эксплуатация установок для непрерывной ректификации сырых фенолов. К л и ф т о н, У э б б** (The design and operation of continuous tar acid distillation plants. C l i f t o n P. V., W e b b W. H. A.), Industr. Chemist., 1956, 32, № 382, 526—533 (англ.)

Описываются действующие в Англии установки для вакуумной непрерывной ректификации сырых фенолов (Ф), получаемых из средних фракций смолы коксования и сточных вод коксохим. з-дов. Типичная схема установки включает эвапоратор для предварительного обезвоживания Ф, колонну разделения обезвоженных Ф на фенол-крезольную и ксиленольную фракции. Первая на трех последовательно включенных колоннах разделяется на фенол (90% чистоты), *о*-, *м*- и *п*-крезолы и ксиленолы. Смесь последних со 2-й фракцией отделяются от пека в эвапораторе. Типичный состав Ф (в %): фенола 31, *о*-крезола 12, *м*- и *п*-крезола 35, ксиленолов 22. Дано описание контрольно-измерительного оборудования. Е. Мильвицкая

58633. **Пиколиновая фракция оснований каменноугольной смолы. II. Ф у н а к у б о, К а в а с а к и,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 29, № 2, 220—221 (японск.)

В стеклянную трубку с внутренним диам. 2,2 *см* загружено 150 *г* адсорбента (А) (Al_2O_3, обработанная $CuCl_2$ и глицерином); А промыт 65 *мл* бензола, затем через А пропущен р-р 4 *г* фракции 151—156° в 120 *мл* бензола. После проявления 60 *мл* бензола получена хроматограмма, верхняя часть которой имела голубой цвет, средняя — зеленый, нижняя — светло-зеленый. Каждый слой растворен в бензоле; после прибавления 20%-ного р-ра NaOH перегонкой с водяным паром выделено чистое основание. Верхний слой содержал

2,5-лутидин, оба нижние — 2,4-лутидин. При повторном хроматографировании 2,4-лутидина из р-ра в бензоле верхнего слоя выделены фиолетовые кристаллы с т. пл. 154° и элементарным составом (в %): C — 47,45; H — 4,61; N — 8,21, что соответствует соединению $(2C_7H_9N) \cdot CuCl_2$. Из нижнего слоя получены светло-зеленые кристаллы с т. пл. 205°, по содержанию N (6,22%) близко соответствующие соединению $C_7H_9N \cdot CuCl_2$. Предыдущее сообщение см. РЖХим 1957 48864. Ю. Ермаков

58634. Автоматическое регулирование теплового режима коксовых печей. Сеппар А. М., Буханец П. С., Ашихмин Ф. В., Липкин Д. С., Золотухин А. И., Кокс и химия, 1958, № 1, 30—35

Автоматич. регулирование позволяет снизить потребность в корректировке расхода отопительного газа вручную, а также разность между максим. и миним. расходом тепла и колебания коэф. избытка воздуха между отдельными сменами. Приведена схема автоматич. регулирования теплового режима. А. Вавилова

58635. Контрольно-измерительная техника в коксовом производстве. Лёйнер (Meß- und Regeltechnik im Kokereibetrieb. Leuner Wolfgang), Gas- und Wasserfach, 1958, 99, № 3, 55—59 (нем.)

Изложена схема организации контрольно-измерительной службы в коксовом произ-ве применительно к коксовому з-ду производительностью 2000 *т* угля в сутки. Д. Цикарев

58636. Получение пиридиновых оснований из бензиновой фракции полукоксовой смолы. Войдыло (Otrzymywanie zasad pirydynowych z benzyny wytlewnej ciężkiej. Wojdyło S.), Przem. chem., 1957, **13**, № 12, 708—710 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены лабор. опыты по выделению пиридиновых оснований (ПО) из тяжелой бензиновой фракции каменноугольной полукоксовой смолы, вырабатываемой на з-де в Освенциме (Польша) с печами системы Лурги. Установлено, что при обесфеноливании бензина, предшествующему выделению ПО, с помощью щелочи ПО остаются в бензине, а при экстракции фенолов метанолом — в экстракте. Для предотвращения потерь растворимых в воде ПО и получения их с максим. выходом следует оставлять в бензине ~0,5% фенолов и выделение ПО вести 10%-ной H_2SO_4. К. З.

58637. Об определении некоторых показателей работы полукоксовальной установки. Дьяченко Б. С., Тр. Николаевского кораблестроит. ин-та, 1956, вып. 8, 183—188

На основании данных анализов продуктов полукоксования и замеров расходов топлива и воздуха разработан способ определения показателей работы системы нагрева теплоносителя-полукокса в установках для скоростного полукоксования твердым теплоносителем-полукоксом. Б. Энглин

58638. Окислительная деструкция керогена кукерсита. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Eesti NSV Teaduste Akad. toimetised. Изв. АН ЭстССР, 1955, **4**, № 4, 587—598

Проведено многоступенчатое окисление керогена $KMnO_4$ в щел. среде при 50° с различной продолжительностью воздействия (суммарное время окисления от 4 до 72 час.). Окислительной деструкции подвергалось 33,5, 76,2 и 84,2% С. В результате окисления получены летучие с паром, двухосновные и вязкие гетероатомные к-ты с выходом 3,1—19,3% (при 20-часовом окислении). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 30110. Г. Стельмах

58639. О влиянии содержания органической массы при термическом разложении горючего сланца в промышленных агрегатах. Озеров Г. В., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 73, 55—63

Данные опытных работ о влиянии органич. массы сланца (С) на выход продуктов термич. разложения позволяют предполагать, что естественная пустая порода горючего С не оказывает влияния на выход сланцевой смолы, т. е. в условиях термич. переработки С отсутствует хим. взаимодействие между минер. частью и продуктами термич. разложения С. В промышленных агрегатах влияние содержания органич. массы в С на выход продуктов термич. разложения обусловлено особенностями ведения процесса и конструктивными факторами данного агрегата. Применение обедненного С в таких агрегатах, как сланцевый шахтный генератор, туннельная печь и камерная печь, с точки зрения технологии проведения термич. разложения С не оправдано. Г. Марголина

58640. Исследование состава фракций сланцевой смолы. Цинь Куан-чжун, Хуасюэ шицзе, 1956, № 1, 34—36 (кит.)

Во фракциях фушунской сланцевой смолы методом хроматографии и УФ-спектров доказано присутствие пирана, акридина, хинонов, фурана и других соединений. А. Зоннтаг

58641. Гидрирование фракций нейтральных кислородных соединений сланцевой смолы. Феофилов Е. Е., Гарновская Г. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 183—196

Показано, что низкотемпературное гидрирование нейтр. кислородных соединений (НКС), выделяемых из средних фракций генераторной смолы, приводит к восстановлению НКС и непредельных связей с образованием нафтеновых углеводородов, без выделения легких газообразных продуктов. Наряду с этим при гидрировании образуются гидроксильные соединения типа фенолов, причем наибольшее кол-во последних (до 60%) образуется при гидрировании НКС в присутствии NiO; гидрирование на MoS_2 при 300° также дает до 30% фенолов. Авторы делают вывод, что НКС представлены в основном соединениями циклич. характера и содержат ароматич. кетоны и эфиры фенолов. А. Вавилова

58642. Об образовании фенолов при жидкофазной гидрогенизации кислых и нейтральных составляющих. Глушенкова Е. В., Семенов С. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 206—215

Проведенные исследования позволяют предположить, что фенолы (I), обнаруживаемые в широких фракциях гидрюров кислой и нейтр. частей остатка смолы прибалтийских сланцев, являются продуктами упрощения высокомолекулярных соединений, характеризующихся фенольными структурами. В случае гидрогенизации нейтр. части некоторое кол-во I образуется, по-видимому, за счет распада простых эфирных фенольных структур. Гидрирование при 425° давл. H_2 150 *атм*, в течение 1 часа дает содержание I в широкой фракции (для остатка) 14,7%, а при 485° и давл. H_2 300 *атм* ≤8,7%. I, образующиеся при жидкофазной гидрогенизации, не уступают по качеству I из дизельной фракции генераторной смолы. А. Вавилова

58643. Пути использования сланцевых фенолов. Зеленин Н. И., Феофилов Е. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 131—143 Обзор. Библ. 18 назв. А. В.

58644. Укрупненная установка по перегонке горючих сланцев.— (Shale oil research-king-size.—), Petrol. Process., 1957, **12**, № 6, 77 (англ.)

Макоганское месторождение (Колорадо, США) сланцев с толщиной пластов 27—30 *м* содержит сланцевого масла ~143 *л/т*. Запасы месторождения исчисляются ~16 биллионов *м*³, что в 2,5 раза превышает все известные запасы нефти США. 10% сланцевых пород выходят на дневную поверхность. Кратко

описана установка для перегонки сланцев производительностью 300 *т* в день. Н. Гаврилов

58645. **Изучение схода топлива и движения газов в сланцевых газогенераторах на холодных моделях. Синельников А. С., Терехов С. Л., Сотников М. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 51—63

Для выяснения причин неустойчивой работы и недостатков конструкции существующих сланцевых газогенераторов (Г) изучены сегрегация топлива и распределение газовых потоков в слое на холодных моделях Г, в частности вопросы первоначальной загрузки Г, формы поверхности слоя в шахте полукоксования, распределения сланца по крупности, равномерность схода сланца, влияния колосниковой решетки на перемешивание топлива, а также сопротивления слоя топлива. Сделан вывод о необходимости принципиальных изменений в организации процесса и как следствие — в конструкции Г. А. Вавилова

58646. **Рациональная газификация углей. Готье** (La gazéification rationnelle des charbons. Gauthier Pierre), Usine nouvelle, 1956, Numéro spécial., 99—101, 103—104 (франц.)

Обзор.

58647. **Исследования по газификации каменных углей Димитровского бассейна (Болгария) в газогенераторах смешанного газа. Ценков** (Изследвания върху газифицирането на димитровски въглища в генератори за смесен газ. Ценков Ц. Г.), Техника (Бълг.), 1957, 6, № 10, 11—13 (болг.)

Приводятся результаты опытов по газификации димитровских углей с влажностью 13% и зольностью 35% в газогенераторе с шахтой диам. 3 *м* при колосниковой решетке типа Коллер. Получен газ с теплотворностью 1550 *ккал/нм*^{3}, с выходом 1,5 *нм*^{3}/*кг* рабочего топлива; к. п. д. процесса (на холодный газ) ~69%. Размер кусков угля должен быть ограничен 16—40 *мм*. Сделан вывод о пригодности этих углей для газификации на действующих газогенераторах с нагрузкой 280 *кг/м*^{2} в 1 час. К. З.

58648. **Газификация рейнских бурых углей методом фирмы Шлейдер. Бахль** (Die Vergasung rheinischer Rohbraunkohle nach dem Schleudergasverfahren. Bachl H.), Brennstoff — Wärme — Kraft, 1956, 8, № 10, 483—488 (нем.)

Уголь газифицируется под давл. 120—200 *ат* и газ поступает в газотурбинную установку (ГТУ), обеспечивающую энергией потребности з-да; подсушка угля осуществляется также под давлением; при расширении газа в ГТУ осуществляется одновременно фракционирование конденсирующихся углеводородов с возможностью получения конечного газа требуемого качества. Сопоставлением тепловых и материальных балансов переработки бурого угля по этой схеме и по схемам с газификацией по методу Лурги и по методу газификации с предварительным полукоксованием показана предпочтительность первой схемы, позволяющей из 100 тепловых единиц расходуемого топлива до 70 получить в газе, 8 — в жидких продуктах, 4—15 — в электрич. энергии (15—30% составляют потери). Дается описание технологич. схемы и характеристика основных аппаратов процесса. См. также РЖХим, 1956, 65953. Н. Лапидес

58649. **Процесс Копперса — Тотцека газификации топлива. Копперс** (The Koppers — Totzek gasification process. Koppers Hans Heinrich), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 203, 673—676. Discuss., 676—680 (англ.)

Описаны процесс и аппаратура по безостаточной газификации пылевидных топлив в потоке O_2 и водяного пара по известному способу Копперса — Тотцека с получением синтез-газа. Приведены основные показатели процесса при газификации как твердого, так и тяжелого жидкого топлива. С. Гордон

58650. **Промышленное использование газа во Франции. Лабюсьер** (Le marché industriel du gaz. Labussière R.), J. usines gaz, 1957, 81, № 12, 512—516 (франц.)

Дается анализ потребления различных видов энергии во Франции. Отмечается, что с 1950 по 1955 г. промышленная продукция возросла на 37%, а индекс расхода газа увеличился с 100 до 158, расход угля возрос на 21 и жидкого топлива на 81%. В 1939 г. за счет газа было получено 2,8% всей энергии, в 1955 г. 5%. Газ больше всего используется в металлургии и стекольной пром-сти. М. Пасманик

58651. **Номограммы для расчета процесса газификации. Часть 2. Хэр** (Alignment charts and graphical aids for use in the control of production processes — Part 2. Hare N.), Gas World, 1957, 146, № 3809, 295—299 (англ.)

Приведены номограммы, облегчающие расчет процесса газификации угля и кокса. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 44508. Ю. Петровский

58652. **Газификация бурых углей в «кипящем» слое. Письмен М. К.**, В сб.: Хим. переработка топлива. М., АН СССР, 1957, 394—399

См. РЖХим, 1957, 75260.

58653. **Получение смешанного генераторного газа из Бобовдольских бурых углей. Ценков** (Получаване на смесен генераторен газ от бобовдолски въглища. Ценков Цв.), Минно дело, 1957, 12, № 6, 37—46 (болг.)

Промышленными опытами газификации бурых углей Бобовдольского месторождения (Болгария) на газогенераторах с двумя типами колосниковых решеток показана предпочтительность предварительной сортировки углей на классы 16—40 и 40—100 *мм* и раздельной загрузки их в газогенератор. При влажности угля 20% и зольности 30% выход газа с теплотворностью 1500 *ккал/нм*^{3} составил 1,4 *нм*^{3}/*кг* при производительности 280 *кг/час* с 1 *м*^{2} сечения шахты. Сделан вывод о возможности использования этих углей на существующих газогенераторных станциях. К. З.

58654. **Исследование фенолов, получаемых при различных методах газификации торфа. Мазина И. О.**, Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, вып. 57, 206—213

Изучались фенолы, выделенные из двух образцов дегтей, полученных из низинных торфов при газификации на паровоздушном дутье при атмосферном давлении и парокислородном дутье под давл. 20 *ат*. Фенолы подвергались ректификации на лабор. колонке с 22—26 теоретич. тарелками. Во фракциях определяли уд. вес, коэф. рефракции, элементарный состав, содержание OCH_3-групп. Исследование показало, что при газификации под давлением при избытке водяного пара образуется повышенное кол-во низкокипящих фенолов при одновременном снижении содержания высококипящих и в том числе двухатомных фенолов. Н. Гаврилов

58655. **Возможность использования содержащих окись углерода газов для синтеза углеводородов. Кёльбель** (Verwertungsmöglichkeiten kohlenoxydhaltiger Abgase zur Synthese von Kohlenwasserstoffen. Kölbel Herbert), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 8, 505—511 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены перспективы использования газа карбидного произ-ва и колошникового газа (КГ) для органич. синтеза. При помощи з-да 300 000 *т* CaC_2 в год можно получать 13 000—14 000 *т* в год продуктов синтеза по методу Фишера — Тропша. Возможность использования КГ, содержащих 30—35% CO, имеет

более важное значение. При использовании КГ рекомендуется р-ция $3CO + H_2O = CH_2 < + 2CO_2$. При т-ре 240—280° и давл. 15 *ат* получен выход 160 *г* углеводородов $C_3 >$ на 1 *нм*³ CO. Среднее содержание олефинов 70 об.%. Экономически такая установка выгодна при получении 25 000—40 000 *т* первичных продуктов в год. При увеличении мощности до 200 000 *т* в год экономичность увеличивается. Эта мощность будет обеспечена даже при использовании всего 20% КГ больших металлургич. з-дов. Стоимость установки составляет 25—30% от стоимости ее при применении процесса Фишера — Тропша. Рентабельность синтеза значительно увеличивается при работе металлургич. з-дов на кислородном дутье. М. Пасманик

58656. **Жидкое топливо из угля.**— (Oil from coal.—), Coke and Gas, 1957, 19, № 215, 155—160 (англ.)

Описаны опыты получения синтез-газа газификацией угля в псевдоожиженном слое при атмосферном давлении в газогенераторе, состоящем из двух зон, расположенных одна под другой. В нижнюю зону подаются подогретый до 115° уголь и смесь перегретого до 540—760° пара и O_2. На 1 *т* угля подают 0,5 *т* пара и 4 *м*³ O_2. Назначение верхней зоны — удлинение времени пребывания угля в газогенераторе и снижение т-ры продуктов ниже т-ры плавления золы. Состав полученного газа (в %): CO_2 14,4, H_2 37,5, CO 44,9; $CH_4 + C_nH_m$ 1,1 и N_2. Приведены технико-экономич. показатели процесса. Н. Лапидес

58657. **Высокотемпературное термическое разложение пылевидного торфа в потоке водяного пара. Каширский В. Г., Лобачева Н. Б., Якорева А. Р.** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 173—176

В реакторе с внешним обогревом при т-рах стенки 700—1000° изучено термич. разложение пылевидного низинного торфа (Т) в потоке водяного пара при скорости подачи Т 10—12 *г/мин* и расходе пара с т-рой 440—460° 6—7 *г/мин*. Время пребывания частиц Т в реакторе было доли секунды. Выход газа на органич. в-во Т составил при 700° 330 и при 1000° 1375 *л/кг* с содержанием в нем соответственно в об.%: CO_2 26,0 и 16,8; CO 22,7 и 22,3; H_2 30,0 и 49,4; C_mH_n 10,3 и 2,2. В составе непредельных газов при 600° найдено 63% этилена. Б. Энглин

58658. **Газ из метанола и легких нефтяных дистиллятов для обеспечения пиковых нагрузок. Коккерем, Персивал** (Peak gas from methanol and light petroleum distillate. Cockerham R. G., Percival G.), Gas World, 1957, 146, № 3823, 971—973 (англ.)

На основании результатов эксперим. работ в данной статье обсуждаются возможности использования метанола как сырья для получения городского газа при пиковых нагрузках в газоснабжении, причем ориентируются на синтетич. метанол из CO и H_2, получаемых газификацией угля под давлением. Конверсия метанола в городской газ осуществляется на катализаторе под давл. 20—25 *атм* при т-ре 350—700° в присутствии водяного пара и воздуха. Приведена схема установки. В. Кельцев

58659. **О работе башенных газоочистителей. Бэрстоу** (Operation of tower box purifiers. Bairstow R.), Gas. J., 1957, 290, № 4894, 243, 246—251, Discuss., 249—251 (англ.)

Описаны оборудование и опыт работы башенных установок для очистки каменноугольного газа на двух английских з-дах. Рассмотрены вопросы коррозии оборудования. Г. Рабинович

58660. **Сжигание и газификация солесодержащих углей. Штемлер** (Zur Frage der Verbrennung und Vergasung von Salzkohlen. Staemmler C.), Energietechnik, 1958, 8, № 2, 74—75 (нем.)

Описывается опыт использования солесодержащих углей и обсуждаются результаты исследований по сжиганию и газификации таких углей при брикетировании их с глиной. Л. Андреев

58661. **Результаты исследований особенностей горения в кинетической области натурных углей и отдельных петрографических составляющих. Яворский И. А.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 12, 15—21

Для изучения саморазогрева и подготовки топлива к горению проведены исследования в условиях, воспроизводящих условия в промышленных топках со слоевым и факельно-слоевым методами сжигания. Установлено, что наиболее активной петрографич. составляющей в низкотемпературной кинетич. области является фюзен, характеризующийся меньшим выходом летучих в-в, более низким содержанием водорода, но большей общей поверхностью пор по сравнению с другими компонентами. Изменение колич. соотношения петрографич. компонентов при прочих равных условиях приводит к заметному изменению активности процесса взаимодействия с кислородом. А. Вавилова

58662. **Применение дифференциального термического анализа для исследования твердого топлива. Добовишек** (Uporabnost diferenčno termične analize za preiskavo trdnih goriv. Dobovišek Bogomir), Rud.-metal. zb., 1956, № 2, 107—124 (словенск.; рез. англ.)

Для определения т-ры воспламенения и реакционной способности твердых топлив (электродного графита, нефтяного и угольного кокса, бурого угля) применен дифференциальный термич. анализ (ДТА). Кроме указанных характеристик, определяли восстановительную способность топлив по отношению к порошку гематита и магнетита. Метод ДТА обеспечивает хорошую сходимость показаний с данными, определенными другими методами. У. Андрес

58663. **Определение коксуемости угля дилатометрическим методом. Шенк** (Určovanie koksovatel'nosti uhlia Audibert — Arnuovou dilatometrickou skúškou. Schenk), Techn. práca, 1957, 9, № 1, 22—25 (словацк.)

В развитие ранее опубликованных материалов по основам международной классификации каменных углей дается краткое описание способа и прибора для определения коксуемости угля дилатометрич. методом (см. РЖХим, 1958, 51486). К. Зарембо

58664. **Капиллярный люминесцентный метод качественного определения степени метаморфизованности и окисленности углей. Собинякова Н. М.** В сб.: Люминесцентный анализ. Минск, АН БССР, 1956, 54—56

Предложен метод качеств. оценки углей (У) в полевых условиях по цвету люминесценции фильтровальной бумаги, пропитанной р-ром У в неполярном р-рителе. Каждая марка У дает свою характерную люминесценцию (за исключением антрацитов). Навеску У 1 *г* с измельчением 0,25 *мм* заливают в пробирке 10 *мл* хлороформа и встряхивают 5 мин. Через 30 мин. р-р отделяют от У, пропитывают им полоски бумаги и сравнивают их цвет под люминесцентной лампой с эталонами типичных У. Г. Стельмах

58665 П. **Вертикальная ретортная печь. Хьюз** (Vertical retort. Hughes Charles H.) [Hughes By-Product Coke Oven Corp.]. Пат. США 2752298, 26.06.56

Предложена вертикальная сдвоенная ретортная печь непрерывного действия с внешним обогревом для термич. обработки (прокаливания, выжига углерода, коксования, удаления летучих в-в) углеродистых материалов (УМ) при регулируемой т-ре 930—1320°. Реторты (Р) из жароупорной стали (ширина вверху

≤0,6, внизу ≤1,8 *м*); загрузка УМ вверху от общего бункера. Общая система горизонтальных обогревательных газоходов, изготовленная из жароупорных фасонных частей, состоит из двух последовательно соединенных секций с соответствующим размещением в них газовых форсунок. Тепло дымовых газов используется в трубчатом теплообменнике для нагрева воздуха, поступающего в газоходы обогревательной системы; т-ра в каждом газоходе может регулироваться. Расположенная внизу печи система сухой разгрузки имеет газонепроницаемое соединение с Р и обеспечивает регулируемую выгрузку без дробления; эта система может иметь охлаждаемый водой шнек с зубьями, расположенными по спирали, для выгрузки обработанного УМ небольшими порциями по всей ширине Р. Для охлаждения и предотвращения воспламенения обработанного УМ может быть применен разгрузочный бункер, герметично связанный с сухой разгрузочной системой. Приведено 10 схем.

М. Павловский

58666 П. **Процесс и аппаратура для гидрирования или очистки сырого бензола под давлением.** В и г н е р (Verfahren und Vorrichtung zum katalytischen Druckhydrieren bzw. Druckraffinieren von Rohbenzol. W i e g n e r F r i t z) [Gelsenkirchener Bergwerks—A.-G.]. Пат. ФРГ 963774, 16.05.57

Предложен процесс каталитич. гидрирования (Г) или очистки сырого бензола под давлением. Гидрируемые соединения предварительно освобождают от смолообразователей, в особенности стирола и индена, и на холоду смешивают при давлении Г с H_2 или содержащими его газами. Смесь, находящуюся в турбулентном движении, предварительно нагревают до т-ры ниже т-ры контактирования и гидрируют при давлении, превышающем давление пара обрабатываемой жидкости. Предварительно подогретую смесь перед Г при более высокой т-ре и отсутствии турбулентности пропускают через твердую контактную массу (напр., в обычной прямой вертикальной контактной печи) или до смешивания с H_2 к гидрируемым соединениям добавляют тонко раздробленную контактную массу, преимущественно в коллоидальной форме. После Г ее отделяют в циклоне, регенерируют и возвращают в цикл. Для создания и сохранения турбулентности число Рейнольдса в потоке должно быть $> 150 \cdot 10^3$. Г ведут в спиралевидной трубе, нижняя часть которой снабжена электрич. обогревом, а верхняя не обогревается. Перед вводной частью спирали помещается камера для смешения, куда вводятся неочищенный бензол и газ. Ввод для бензола заканчивается распылительным соплом. Нагреваемая часть спирали разделена на параллельно включаемые секции, нижняя погружена в охлаждающую воду. Зона предварительного подогрева путем приваренного контакта включается в низковольтную сеть, напр. во вторичную обмотку трансформатора (напряжение < 20 *в*).

М. Пасманик

58667 П. **Процесс и аппарат для очистки бензола.** К р ё г е р (Process and apparatus for the purification of benzene. K r ö g e r M a r t i n R.). Пат. США 2717912, 13.09.55

Сырой бензол вначале нагревают при 170—175° для превращения моно- и дициклопентадиенов в высшие полимеры, затем при 220—250° в присутствии воды и O_2 для окисления ненасыщ. соединений в высококипящие продукты, после чего ректифицируют.

М. Энглин

58668 П. **Способ выделения пиридина и других оснований, содержащихся в смоле.** С у и н и (Process for the recovery of pyridine and tar bases. S w e n e y M a x w e l l P.) [United Engineers & Constructors, Inc.]. Пат. США 2720526, 11.10.55

Горячий коксовый газ освобождается от смолы, содержащей основания, и обрабатывается водн. р-ром минер. к-ты для извлечения NH_3 и пиридина (I). Полученной жидкостью, содержащей соли аммония и пиридиновых оснований и свободную к-ту, обрабатывают предварительно выделенную смолу для удаления из нее оснований. Из р-ра солей затем выделяют I и основания.

Н. Лапидес

58669 П. **Способ полукоксования битуминозных каменных углей в шахтной печи с внутренним газовым обогревом.** Г р у б е р (Verfahren zum Schwelen bituminöser, in einem Schachtofen stetig abwärts wandernder Steinkohlen mit Spülgasen. G r u b e r T h e o d o r). Пат. ФРГ 955049, 27.12.56

Предложенный способ полукоксования в шахтной печи при непрерывно опускающемся слое перерабатываемого угля отличается тем, что в зоне перехода угля в пластич. состояние (при т-ре ~ 350°) топливо захватывается колесом с секторными камерами. В камерах поддерживается т-ра 400—450°, и здесь происходит остаточное выделение из частиц угля битумных в-в; при дальнейшем вращении колеса освобожденные от битумов частицы топлива перегружаются в нижнюю часть шахтной печи, имеющей т-ру 500°. Для ускорения выделения битумов часть полых цилиндрич. стенок камер колеса дополнительно обогревается регулируемым источником тепла, напр. электрич. током. Даны схемы печи.

В. Кельцев

58670 П. **Способ получения газа, богатого окисью углерода, путем газификации твердых топлив под давлением на дутье, содержащем углекислоту.** Х у б м а н (Verfahren zur Erzeugung kohlenoxydreicher Gase durch Vergasung fester Brennstoffe unter Druck mit kohlendioxydhaltigen Vergasungsmitteln. H u b m a n n O t t o) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 954544, 20.12.56

Предлагается способ газификации топлива под давлением в газогенераторе с вращающейся решеткой на дутье, состоящем полностью или частично из CO_2, извлеченного из вырабатываемого газа промыванием его абсорбентом (А) под давлением, отличающийся тем, что регенерация А осуществляется также под давлением, примерно соответствующим давлению газификации; выделяющийся при этом CO_2 может вводиться в газогенератор непосредственно или после лишь небольшого сжатия. В качестве А применяются водн. щел. р-ры, напр. Na_2CO_3 или NaOH. Регенерация А нагреванием производится в регенерационной колонне. Улавливание CO_2 из сырого газа может осуществляться в две ступени, при этом А из 1-й ступени регенерируется под давлением с целью получения CO_2 для газификации, а А из второй ступени подвергается полной регенерации при редуцированном давлении. В патенте приводятся схемы.

Б. Энглин

58671 П. **Получение смол, восков и масел из торфа.** Ш а б е л и ц (Process for recovery of resins, waxes, and oils from peat. S c h a b e l i t z E r n e s t J.) [Schabelitz Biochemical Corp.]. Пат. США 2695838, 30.11.54

Пылевидный торф обрабатывают $C_2H_4Cl_2$ при атмосферном давлении и т-ре в течение 2—3 час. для извлечения растворимых масел, восков и смолистых компонентов. Торф отделяют от р-ра, сушат и брикетируют, $C_2H_4Cl_2$ отгоняют. Смолистый остаток обрабатывают селективным р-рителем и из полученного р-ра осаждают собственно смолы. Последние находят применение в произ-ве лаков и красок. П р и м е р. 1 вес. ч. остатка после отгонки $C_2H_4Cl_2$ растворяют в 1 вес. ч. $C_2H_4Cl_2$, после чего производят пептизацию смол добавлением 2 вес. ч. 95%-ного CH_3COOH.

А. Нагаткина

58672 П. **Способ приготовления топливных брикетов из отходов производства пальмового масла.** Сальветти (Procédé de fabrication d'agglomérés combustibles à partir des déchets de l'huilerie de palme. Salvetti A.). Франц. пат. 1073445, 24.09.54

Производят брикетирование с применением подходящих связующих отходов произв-ва пальмового масла, предварительно хорошо высушенных. Объединяют в различных соотношениях волокна, обломки скорлупы орехов, ветки, механич. превращенные в волокнистую массу, и т. п. Е. П.

См. также: Общие вопросы 56933. Происхождение углей 57084, 57085. Ядерное горючее 57917. Анализ углей 57167

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

58673. **Химический состав и происхождение нефти.** Джирелли (Composizione chimica ed origine dei petroli. Girelli A.), Riv. combust., 1957, **11**, № 7—8, 493—509 (итал.)

Рассматривается возможное влияние условий генезиса на химич. состав нефтей. В. Щекин

58674. **Нефтепереработка во Франции.**— (Le raffinerie in Francia.—), Riv. ital. petrol., 1957, **25**, № 294, 34—36 (итал.)

Сообщаются данные по произ-ву различных нефтепродуктов. М. Х.

58675. **Повышение спроса на нефтепродукты в Канаде.** Мак-Лауд (Further gain in refined products demand. McLeod H.), Canad. Oil and Gas Inds, 1957, 10, № 11, 85—91 (англ.)

Приводятся статистич. данные по произ-ву и потреблению нефтепродуктов, капиталовложениям, строительству новых з-дов и экспорту-импорту нефтепродуктов за период с 1940 по 1957 гг. Д. Дворкин

58676. **Нефть и нефтепродукты.** Пьянтанида (Il petrolio e i suoi derivati. Piantanida Cesare), Sapere, 1957, 46, № 547—548, 445—449 (итал.)

Популярная статья. М. Х.

58677. **Исследование углеводородного состава лигроино-керосиновых фракций некоторых нефтей Советского Союза.** Топчиев А. В., Нифонтова С. С., Покровская Е. С., Розенберг Л. М., Кусаков М. М., Шишкина М. В., Степанцова Т. Г., Сучкова А. А. В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 441—466

Для наиболее подробно изученных керосинов трех нефтей: сураханского (легкого масляного), туймазинского (девонского) и ромашкинского (девонского) авторами выделен или идентифицирован ряд ароматич. и нафтеновых углеводородов. Из резюме авторов

58678. **Исследование индивидуального состава бензинов прямой гонки нефтей морского месторождения «Нефтяные Камни» свит КС и ПК.** Гутыря В. С., Пишнамаззаде Б. Ф., Халилов А. Х., Кошелева Л. М., Эйбатова Ш. Э., Рзаева С. З., Султанов Г. А. В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 294—314

При исследовании углеводородного состава бензинов нефтей свит ПК (БПК) и КС (БКС) месторождения «Нефтяные Камни» во фракциях до 150° БПК найдено 93 углеводорода, в БКС 82, БПК содержат 43,93% нафтеновых углеводородов и 35,56% парафиновых, а БКС 34,72% нафтеновых и 50% парафиновых. Среди парафинов обеих свит преобладают соединения с 1 и 2 третичными атомами С. В БПК содержится 20%, а в БКС 14% *н*-парафинов (от общего кол-ва парафиновых углеводородов). При исследовании бензина впервые в нефтях найдены из числа парафинов: 3-метил-3-этилпентан, 2,3,3-триметилгексан, 2,3,4-триметилгексан, 2,2,4-2,2,6- и 2,3,6-триметилгептаны, 2,2,3,5-тетраметилгексан, 2,2-диметил-4-этилгексан; из циклопентанов — *цис*-1-метил-3-этил-циклопентан, *н*-бутилциклопентан и 1-метил-3-*н*-пропилциклопентан; из циклогексанов — *цис*-1,3-диметилциклогексан, изопропилциклогексан, вторичный бутилциклогексан, изобутилциклогексан, 1-метил-2-изопропилциклогексан и 1-метил-3-изопропилциклогексан. Из резюме авторов

58679. **Мокрый газгольдер с железобетонным водяным бассейном.** Идашкин С. И., Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1958, № 3, 30—31

58680. **Опыт эксплуатации установок каталитического крекинга на тяжелом сырье.** Прошкин А. А., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 10, 3—5

На установках каталитич. крекинга типа 43—102, при переработке более тяжелого сырья (конец кипения ⩾520°), обычный технологич. режим (т-ра сырья из печи 450—470°, т-ра катализатора (К) из регенератора (Р) 540—580°, подача пара в сырье 0,8—2,0%) неудовлетворителен, вследствие высокого отложения кокса на К и связанного с этим перерасходом К. При изменении режима (т-ра сырья из печи 475—495°, К из Р 520—540°, подача пара в сырье 4,0—4,5%) расход К снизился (%) с 1,1—2,2 до 0,48—0,54 на 1 т перерабатываемого сырья, а содержание кокса на К снизилось с 3,5—4,5 до 1,8—2,8 из реактора и с 1,4—1,8 до 0,4—0,8 из Р. Выход бензина 24,5—25,5. Однако на К с активностью 35—36 пунктов возросли отложения кокса и расход К. Нормальная работа восстановилась, когда т-ра К из Р была снижена до 490—500°, а подача пара в сырье достигла 5—5,5%. На основании данных работы установок даются рекомендации и рассматривается влияние кол-ва водяного пара, т-ры К из Р, т-ры сырья из печи и величины активности К при каталитич. крекинге тяжелого сырья. Ю. Коган

58681. **Применение платины в нефтепереработке.** Пиви (The importance of platinum in petroleum refining. Peavy Claude C.), Platinum Metals Rev., 1958, 2, № 2, 48—52 (англ.)

Рассматриваются возможность и преимущества, получаемые при применении Pt-катализаторов в нефтепереработке, особенно в произ-ве высокооктанового моторного топлива (каталитич. реформинг). Л. Андреев

58682. **Новейшие успехи в области гидрирования и дегидрирования при средних давлениях.** Биртлер (Die neuesten Ergebnisse des Hydrierens und Dehydrierens im Mitteldruckgebiet. Birthler Richard), Chem. Technik, 1956, 8, № 5, 266—270 (нем.)

Для облагораживания бензинов гидрогенизации буроугольной смолы в ГДР проводятся следующие процессы (с катализатором $Mo_3 \cdot Al_2O_3$ при 10—60 *атм*): дегидрогенизация; деструктивная дегидрогенизация (ДД); деструктивная дегидрогенизация под давлением (ДДД); гидроочистка; гидроочистка, совмещенная с дегидрогенизацией (ГОД). Д предназначена для парафинистых продуктов, бедных нафтенами; катализатор (К) работает без регенерации ⩾400 час. при пропускной способности установки 17,5 *т/час.* Срок службы К удлиняется при определенном оптимуме парц. давления H_2, достигающемся отмывкой циркулирующего газа в поглотительном масле, кол-во которого должно повышаться со снижением активности К. Таким образом в 3—4 раза повышается срок службы К и на 3—4% выход продукта с одновременным сниже-

нием т-ры печи на 20°. ДД — для средних фракций смолы, очищенных от гетероциклич. соединений и богатых нафтенами, без введения H_2, ведется при 500°. До 50% соединений, кипящих > 200°, превращается в бензин с ~35% ароматич. углеводородов. Остаток, кипящий > 200°, содержит 50—60% ароматич. углеводородов, главным образом нафталин и метилнафталины. ДДД — для сырья, бедного нафтенами. Гидроочистка — для очистки дизельных фракций. При 390° полностью удаляются азотистые гетероциклы. ГОД — для очистки легкого буроугольного масла гидрированием с последующей дегидрогенизацией. В этом процессе экзотермич. р-ции в 1-й ступени компенсируют тепло, которое необходимо доставить во 2-ю ступень. Отпадает надобность в дополнительном нагреве.

А. Некрасов

58683. **Схемы переработки газовых бензинов. Сатерленд, Белден** (Case for upgrading natural gasoline. Sutherland, Belden), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 7, 187—189 (англ.)

Рассмотрены две схемы повышения октанового числа (ОЧ) газовых бензинов с целью их применения в качестве добавок к высокосортным бензинам. По схеме I из газового бензина выделяется фракция C_5—C_6, а остаток C_7—170° подвергается ароматизации на установке платформинга. В схеме II фракция C_5—C_6 разделяется на C_5 и C_6, а затем фракция C_5 — на *изо-* и *н*-пентан. Продукт, полученный с низа *изо*-пентановой колонны, изомеризуется на установке «пенекс», продукты р-ции возвращаются в изопентановую колонну. *Изо*-пентан, выходящий сверху колонны, примешивается к общему продукту. Изомеризация C_6-фракции осуществляется аналогично, но без рециркуляции, за один проход. Фракция C_7-170° ароматизируется во II аналогично I. Максим. ОЧ продукта по I-95,5 при выходе 92 об.%, при этом же выходе по II ОЧ 101 (по иссл. методу с 0,8 *л/л* ТЭС). Для получения бензина одинакового качества во II платформинг осуществляется в более мягких условиях, что приводит к большему выходу продукта. Приведены расчеты для установки производительностью 800 000 *л/сутки*. При выходе 94 об.% повышение ОЧ по I составляет 5,8 ед. (88—93,8) и по II 12,5 ед. (88—100,5). При этом платформинг работает в таких условиях, в которых продукт имеет ОЧ по иссл. методу в чистом виде 87 (II) и 94 (I). В качестве сырья для сравнения схем принят газовый бензин, содержащий 50,0 об.% C_5-фракции (47,5% *изо*-пентана и 52,5% *н*-пентана), 23,8 об.% C_6-фракции (в основном диметилбутанов и метилпентанов), 26,2 об.% C_7-фракции (в основном парафиновых и нафтеновых углеводородов). Приводятся техноэкономич. показатели процесса.

Н. Кельцев

58684. **Процесс «Пенекс» каталитической изомеризации пентанов и гексанов. Белден** (Catalytic isomerization of pentanes and hexanes by new Penex process. Belden D. H.), World Petrol., 1956, 27, № 8, 64—67 (англ.)

Описывается процесс непрерывной изомеризации *н*-пентана и *н*-гексана в присутствии H_2 в сочетании с платформингом.

М. Павловский

58685. **Трубчатые печи для нефтепереработки и нефтехимии. Часть 1. Факторы, определяющие выбор печей, типы трубчаток и их механические свойства. Крабс** (Selection of furnace tubes for refinery and petrochemical service. Part 1. Factors in tube selection; types or tubing and strength properties. Krebs Thomas M.), Petrol. Engr, 1958, 30, № 2, C-54—C-55, C-57x—C-58 (англ.)

Описываются механич. свойства наиболее употребительных для конструирования трубчаток сталей в области т-р 425—1040°, а также их сравнительная стоимость.

Л. Андреев

58686. **Установка автоматического контроля. МакМаллан** (Automatic data logging. MacMullan E. C.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 20, 147—148 (англ.)

Краткое описание схемы автоматич. контроля на полимеризационной непрерывнодействующей установке нефтеперерабатывающего з-да, позволяющей регистрировать 88 переменных процесса (величину или скорость потока, давление и т-ру в различных точках). Процесс регистрации параметров в одной точке длится ~2 сек. Точность регистрации т-ры ~1°; величины потока и давления 0,5%.

Д. Цикарев

58687. **Экономика повышения октанового числа бензинов. Керри** (Do profits keep pace with octanes? Curry S. W.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 31, 68—71 (англ.)

Рассмотрены вопросы экономики повышения детонационной стойкости бензинов путем реформинга, изомеризации, алкилирования и других промышленных процессов нефтепереработки.

Н. Кельцев

58688. **Новые технологические процессы переработки нефтей. Лахоцинский** (Ciekawe nowe procesy technologiczne w rafineriach nafty. Łahociński Zygmunt), Wiadom. naft., 1957, 3, № 11, 11—12 (польск.)

Кратко сообщается о новом видоизменении способа Варги по переработке тяжелых нефтей или смол в моторные топлива (гидрированием при высоких давлениях). Для снижения давления при гидрировании и повышения экономичности процесса предложено такие тяжелые продукты предварительно смешивать с более легкими нефтяными фракциями, что позволяет вести процесс при 20—80 *ат*. Проведенная в Венгрии проверка способа показала, что из нефти уд. в. 0,945, содержавшей 15% твердых асфальтовых в-в и дававшей при лабор. разгонке ~20% моторных топлив, при осуществлении процесса под давл. 70 *ат*, при т-ре 435°, расходе H_2 200 $м^3/т$ и скорости подачи 1,11 *кг/л* реакционного объема в 1 час получен продукт, дающий 79% моторных топлив.

К. З.

58689. **Контактный крекинг гудрона. Левинтер М. Х., Ахметов И. Г.**, Материалы межвузовск. совещания по вопросам новой техники в нефтяной промышленности, 1958, 2, 113—123

Приводится описание разработанного УФНИИ процесса контактного крекинга тяжелых нефтяных остатков, обеспечивающего большой выход светлых нефтепродуктов, отличающегося применением гранулированного кокса в качестве теплоносителя, а также для удаления кокса. Сырье — гудрон туймазинской девонской нефти и смесь гудрона с рециркулятом; условия экспериментов: т-ра 460°, давл. 15 *атм*. При крекинге получено ~36% автобензина и 20% компонентов тракторного керосина товарных качеств, но с повышенным содержанием S. Контактным крекингом несернистых нефтяных остатков можно получать светлые нефтепродукты, полностью удовлетворяющие требованиям ГОСТ. Дана схема нового процесса.

М. Стецовская

58690. **Очистка остаточного жидкого топлива. Кранчер** (The treatment of residual fuel. Crancher D. W.), Petrol. Times, 1958, 62, № 1579, 136 (англ.)

Краткое описание двух способов очистки остаточного топлива для удаления золообразующих и корродирующих компонентов: 1) обессоливание смешением с промывным р-ром (при добавке деэмульгатора) с последующей сепарацией на центрифугах; 2) добавка присадок — сернокислого магния, этилсиликата, тонкоизмельченного доломита.

С. Розеноер

58691. **Установка для производства горючего газа из сельскохозяйственных отходов. Филотти, Дикман** (Sisteme de instalaţii pentru producerea de gaz

combustibil din deşeurile agricole. **Filotti Al., Dickmann S.**), Mecaniz. şi electri agric., 1958, 3, № 2, 34—39 (рум.)

58692. Использование нефтяного газа. Инграм (An approach to the use of oil gas in an integrated system. Ingram L. P.), Gas J., 1957, **290**, № 4897, 438—441. Discuss., 441—444; Gas World, 1957, **145**, № 3796, 1058—1061, 1081, 1098 (англ.)

Изложение доклада автора о промышленной и экономич. целесообразности различных способов использования нефтяного газа. Дискуссия. Л. Андреев

58693. Исследование работы коалесцирующего фильтра. Алексеева В. А., Перевалов В. Г., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 1, 27—29

На основе исследования работы коалесцирующих фильтров (КФ) нефтеловушек предложено применять в качестве загрузочного материала КФ шлак с частицами размером 5—15 *мм* (7—12), пропитанный после просушивания вязкой нефтью, мазутом, нефтяными смолами, парафинами или кремнийорганич. соединениями. Сточная вода, содержащая заэмульгированную и плавающую нефть, поступает на КФ снизу, фильтрация идет с достаточной скоростью, причем продолжительность последующего отстаивания воды 1—1,5 часа; толщина фильтрующего слоя на лабор. установке составляла 0,6 *м*. Применением описанного КФ можно уменьшить остаточное содержание заэмульгированной нефти в сточной воде, прошедшей нефтеловушку до 20—30 *мг/л*, вместо 150—350 *мг/л*, остающихся после нефтеловушки современной конструкции. А. Вавилова

58694. Очистка и обессеривание легких нефтепродуктов. Ардиццоне (Raffinazione e desolforazione dei prodotti petroliferi leggeri. **Ardizzone Mario**), Idrocarburi, 1956, 5, № 3, 49—55 (итал.)

Обзор. Библ. 25 назв. Е. Покровская

58695. Переработка нефти и ее производных. VIII. Процесс Грея для очистки нефтяных дистиллятов. Гутьеррес-Контрерас (La refinación del petróleo y sus derivados. VIII. Proceso Gray. **Gutierrez Mario Contreras**), 18 marzo. Vida petrol. mexicana, 1953, 6, № 65, 23—25 (исп.)

58696. Переработка нефти и ее производных. XVI. Процесс меркапсол. Гутьеррес-Контрерас (La refinación del petróleo y sys derivados. XVI — Proceso mersapsol. **Gutierrez Contreras Mario**), 18 marzo. Vida petrol. mexicana, 1953, **6**, № 63, 15—19 (исп.)

Описание различных вариантов (процессы меркапсол, унисол, солютайзер) очистки бензинов. В. Щекин

58697. Переработка нефти и ее производных. Очистка и депарафинизация смазочных масел с помощью растворителей. Гутьеррес (La refinación del petróleo y sus derivados. **Gutierrez C. Mario**), 18 marzo. Vida petrol. mexicana, 1955, **8**, № 82, 4—8 (исп.)

58698. Деароматизация и обессеривание дизельных фракций диэтиленгликолем. Гуревич И. Л., Жаке Л. Ю., Фоминых Л. Ф., Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 172—188

Изучен и предложен для внедрения в пром-сть процесс деароматизации керосино-газойлевых фракций сернистых нефтей диэтиленгликолем (I), в частности исследована растворимость ароматич. углеводородов (АУ) в I, выделение АУ из экстрактного р-ра, влияние добавки воды к I на экстракцию АУ, технико-экономич. показатели процесса. Найдено, что I является эффективным р-рителем АУ и что при обработке I керосиновых фракций могут быть получены рафинаты с содержанием АУ < 4%, а из фракций дизельного топлива прямой гонки и каталитич. крекинга — высококачественное дизельное топливо с миним. содержанием S. Приведена технологич. схема установки для экстракции АУ диэтиленгликолем. А. Вавилова

58699. Опыт регенерации изоляционных масел местными отбеливающими землями на предприятиях Дальэнерго. Залевская Н. И., Попкова Е. И., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 3, 123—125

В лабор. и производственных условиях проведена регенерация изоляционных масел местными природными землями: суйфунитом, трепелом из Пионер-карьера и красной глиной — продуктом выветривания барановского обожженного туфа. Установлено, что лучшие результаты дает применение суйфунита, причем эффект регенерации на всех трех образцах земель аналогичен эффекту, полученному на зикеевской опоке в сравнительных опытах. Масло после регенерации местными землями полностью удовлетворяет технич. требованиям. А. Нагаткина

58700. Карбамидная депарафинизация широкой (120—470°) фракции юймынской нефти. Гуревич И. Л., Вэн Чжен-янь, Щербакова В. А., Химия, технол. топлива и масел, 1957, № 8, 56—63

Показана возможность применения карбамидной депарафинизации широкой фракции (120—470°) малосернистой (0,25% S), высокосмолистой юймынской нефти (Китай). Т-ра депарафинизации 20—25°, давление атмосферное, продолжительность перемешивания 30 мин., кол-во карбамида 100 вес.% на сырье, активатора — воды или метанола 15 вес.% на сырье, р-рителя бензола или депарафинированного бензина (90—120°) для разбавления 75 об.% и для промывки комплекса 200 об.%. В результате депарафинизации можно получить низкозастывающие авиакеросины, зимние дизельные топлива, маловязкие масла и высококачеств. *н*-парафины. Библ. 23 назв. Г. Марголина

58701. Научные работы в Венгрии в области нефтяных битумов. Фрёйнд, Ньюл, Закар (Forschungstätigkeit in Ungarn auf dem Gebiet des Erdölbitumens. **Freund Michael, Nyul Gyula, Zakar Paul**), Chem. Technik, 1957, 9, № 10, 573—576 (нем.)

Добываемая с 1951 г. в Надьлендьеле нефть содержит 62,4% битумов с т. размягч. 49° и 4,91% S. Приводятся результаты работ по изучению состава и областей применения этих битумов; показано, что они относятся к категории медленно схватывающих битумов, пригодных для дорожного строительства. После перегонки сырой нефти получают до 80% продукта с вязкостью 153—175 *сст* при 100°, т-ра размягчения которого, пенетрация и содержание парафинов отвечают международным нормам. Приведены характеристики битумов, получаемых дистилляцией, продувкой и очисткой пропаном. С. Гордон

58702. Реология и тиксотропия углеводородных связующих и аналогичных материалов. Дюрье (La rhéologie et la thixotropie des liants hydrocarbonés et de leurs compounds. **Duriez M.**), Houille blanche, 1956, 11, № B, Suppl., 26—29. Discuss., 29; Cahier Groupe franç. études rhéol., 1956, 1, № 3, 26—29. Discuss. 29 (франц.)

Рассматриваются реологич. и тиксотропные свойства гудрона, каменноугольной смолы, нефтяных битумов и аналогичных материалов, применяемых в дорожном строительстве и проч. Описаны методы определения указанных свойств и взаимосвязь между отдельными реологич. величинами, а также разработанный автором метод измерения сопротивления битуминированных бетонов деформации под давлением. С. Розенфельд

58703. **О механизме образования и расслоения битумных эмульсий. Джен Н.,** Техника хроника. Димиеа эпистимоники экдосис, 1956, 33, № 389—390, 428—429 (греч.)

58704. **Осушка природного газа на заводе в Гейб-Ки (США). Харрелл** (Natural-gas dehydration at the Gabe Ky. Harrell A. G.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 43, 121, 123—124 (англ.)

Приводятся описание и эксплуатационные данные установки по сушке адсорбентами природного газа перед извлечением из него тяжелых углеводородов методом глубокого охлаждения. На з-де перерабатывается 26,8 млн. $м^3$ газа в сутки; для его осушки установлено 16 адсорберов диам. ~2 *м* и высотой ~6 *м*, вмещающих 260 *т* адсорбента. В адсорберы газ поступает под давл. 38,7 *ат*; извлечение углеводородов ведется при давл. 36 *ат* и т-ре —75°. В качестве адсорбентов применяются Al_2O_3, бокситы и силикагель. Начальная емкость адсорбентов по влаге составляла 7 вес.%, но после 35 месяцев эксплуатации и проведения 580—600 регенераций она снижалась до 2,1—2,2 вес.%. Приводятся данные, показывающие увеличение гидравлич. сопротивления адсорберов при увеличении производительности и времени эксплуатации. В. Кельцев

58705. **Современные методы очистки и осушки природного газа. Мулль, Рогге** (Moderne Erdgasaufbereitung und Probleme der Erdgastrocknung. Mull Werner, Rogge Karl), Gas, Wasser, Wärme, 1957, 11, № 9, 207—214 (нем.)

Обзорный доклад. Приведены схемы установок. Н. К.

58706. **Газобензиновый завод с возвратом газа в пласт. Рисен** (Cycling plant is one-man operation. Resen Larry), Oil and Gas J., 1957, 55, № 43, 98—99 (англ.)

Описан новый бензиновый з-д с возвратом отбензиненного газа в пласт, перерабатывающий 765 000 $м^3$ газа в сутки. На з-д газ поступает с давл. 200 *ат*, абсорбция ведется под давл. 140 *ат*; отбензиненный газ компримируется затем в компрессорах до 300 или 400 *ат* (в зависимости от пластового давления) и закачивается в пласты. Описана также автоматизация з-да, позволяющая обслуживать з-д одним человеком. Приведены технологич. схема з-да и схема автоматизации. В. Кельцев

58707. **Кинетика частичного и полного окисления метана в гомогенной и гетерогенной фазах. Часть II. Сальви, Фиумара** (Cinetica della ossidazione parziale e totale del metano in fase omogenea ed eterogenea. Parte II. Salvi G., Fiumara A.), Riv. combust., 1957, 11, № 4, 260—270 (итал.)

Обзор работ по частичному и полному окислению CH_4 в гетерогенной фазе. Библ. 16 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 37112. К. З.

58708. **Получение этана из природного газа. Пеник** (Is ethane from natural gas economical? Penick Dudley P.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 10, 108—112 (англ.)

Рассматривается экономич. целесообразность извлечения этана из природного газа, являющегося потенциальным источником его и содержащего 2—20% этана. Указывается, что при незначительных капиталовложениях, окупающихся в короткий срок, можно организовать произ-во и использовать этан как сырье для органич. синтеза. М. Пасманик

58709. **Исследование термического разложения углеводородов на поверхности пористых контактов. Беневоленская Г. В., Кельцев В. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1958, вып. 3 (11), 116—129

В результате исследования гетерогенного термич. разложения углеводородов на поверхности твердых пористых материалов показано, что достаточно полное разложение CH_4 с получением 97—98%-ной конц-ии H_2 в выходящем газе достигается при т-ре 1300° и объемной скорости, рассчитанной на исходный CH_4 при 0°, до 300 час.$^{-1}$. Применение пористых контактов в сравнении с процессом в свободном объеме повышает конц-ию H_2 в полученном газе при 1100—1200° на 20—25%, при 1300° на 10%. В качестве пористых контактов (размер зерен 3—5 *мм*) рекомендуются активные Al_2O_3 и глинозем, а также углеродистые материалы, например торфяной кокс или кокс контактного коксования нефтяных остатков. А. Вавилова

58710. **Уголь, нефть и подземные газохранилища как основа газоснабжения большого города. Дювель** (Kohle, Öl und Untergrundspeicher als Grundlagen der Gasversorgung einer Großstadt. Düwel Georg), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 12, 843—851 (нем.)

На примере газоснабжения Гамбурга с использованием разнообразных сырьевых ресурсов показана возможность экономичного решения проблемы обеспечения газом больших городов с сезонным применением газа для отопительных нужд. Общая схема включает методы каталитич. конверсии нефтяного газа и термич. конверсии природного газа; для покрытия потребления в зимние месяцы служит газ из подземных газохранилищ. Источниками газоснабжения являются: коксовый газ с двух коксохим. з-дов, нефтяной газ с теплотворностью 6560 *ккал/м*^{3} нефтеперегонного з-да ЭССО в Гамбурге в смеси с этим же газом, конвертированным на установке в Тифстаке в газ с теплотворностью 1700 *ккал/м*^{3}, и природный газ, конвертированный на установке Копперса в Боштедте. Н. Г.

58711. **Расчет потери давления в газопроводах высокого давления. Тойнби** (Calculation of pressure losses in high-pressure transmission of gas. Taynbee P. A.), Coke and Gaz, 1957, 19, № 219, 339—341 (англ.)

Уравнение Фаннинга для расчета транспорта сжимающихся жидкостей преобразовано для расчета транспорта природного газа в следующей форме: $x = cd(p_1^2 - p_2^2)/fv^2 \cdot p_0\varrho_0$, где x и d — длина и диаметр трубопровода; c — постоянная; f — фактор трения, являющийся функцией числа Рейнольдса, находимый графически; v_0 и ϱ_0 — скорость и плотность газа при атмосферном давлении; p — давление газа; индексы 1, 2 указывают на пределы интегрирования, причем p_1 — давление газа на входе, p_2 — на выходе. Приведены графики, показывающие результаты расчетов с использованием предложенного ур-ния, а также практич. пример расчета. Т. Мухина

58712. **Современные моторные топлива, их свойства. Сундберг** (Moottoriöljyn kehityksestä ja uudenaikaisten öljyjen ominai suuksista. Sundberg O. K.), Insinöörilehti, 1957, 25, № 8, 249—251 (финск.)

58713. **Требования к детонационной характеристике топлив для двигателей. Вуд, Кольер** (Engine octane requirement. Wood F. S., Colyer C. C.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 86, 69—74 (англ.)

Качество смазочных масел и вводимых с ними присадок заметно влияет на требования к детонационной характеристике — требуемое октановое число (ТОЧ) топлив для современных двигателей. ТОЧ устанавливалось на автодвигателях при определении детонации на стук для серии этилированных бензинов и различных масел и присадок как при воспламенении смеси от свечи (ВС), так и от раскаленной поверхности (РП). Повышение ТОЧ характеризовалось как разность между ТОЧ при работе двигателя в условиях образовавшегося нагара, так и после удаления его из камер сгорания. Требуемое октановое число ВС и РП повышалось на 1 пункт при повышении 90%-ной т-ры выкипания масла в среднем на 16,7°. Добавка моюще-ингибирующих присадок (П) к маслу влияла на требуемое октановое число ВС по-разному: Ba-P_2S_5 — оле-

фин — 0,5, Ва-фенолят + 0,5, Ва-сульфонат: + 1,0; Са-сульфонат + 1,0, Zn-дитиофосфат-0, осерненный олефин = 0. При комбинации П их действие суммировалось.
А. Равикович

58714. **Пути повышения детонационной стойкости бензинов.** Нелсон (How octane numbers have been improved. Nelson W. L.), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 45, 194 (англ.)

Краткий обзор, в котором отмечается, что непрерывное повышение октановых чисел бензинов за последние 40 лет было обеспечено внедрением новых технологич. процессов. Помимо применения тетраэтилсвинца большую роль сыграли процессы термич. крекинга, термич. реформинга, термич. полимеризации, алкилирования, каталитич. реформинга, гидроочистки от активной S, а также изомеризации пентана и гексанов.
И. Рожков

58715. **Присадка к топливам, содержащая бор.** Хьюз, Хук (Boron new improvement agent. Hughes E. C., Hook E. O.), Petrol. Engr, 1956, 28, № 7, C10—C13 (англ.)

Добавка к бензинам органич. соединений бора в кол-ве 0,01—0,02% повышает октановое число, значительно снижает отложения на выхлопных клапанах и облегчает воспламенение топлив, особенно содержащих ароматич. углеводороды.
З. Векслер

58716. **О характере потенциальных смол в авиационных керосинах.** Саблина З. А., Гуреев А. А., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 2, 21—24

Для исследования характера потенциальных смол (ПС) различных образцов авиационных керосинов (АК) их окисляли в течение определенного времени при 110° в приборе ЛСА-1 в присутствии медной пластинки в качестве катализатора, после чего анализировали на содержание смол и нерастворимых отложений. Показано, что ПС товарных авиационных керосинов представляют собой продукты, различающиеся по своему характеру и растворимости в АК. Не растворимая в АК часть смол состоит из твердого осадка и смолистых продуктов, составляя для различных АК 20—30%. При очистке АК или добавлении присадок (а также при различном начальном кол-ве смол) в АК изменяется кол-во растворимой части ПС, а в отложениях — их смолистая часть, кол-во же твердого осадка остается практически постоянным. Примененное в работе раздельное определение растворимой и нерастворимой частей ПС можно использовать для оценки склонности топлив к образованию отложений в топливной системе и борьбы с ними.
Из резюме авторов

58717. **Правила обращения с этилированным бензином.** Кикерпилль (Nõuded etüleeritud bensiini kasutamisel. Kikerpill E.), Tehnika ja tootmine, 1958, № 2, 24—25 (эст.)

58718. **Получение двухкомпонентного ракетного топлива на установке.** Кемп, Карлтон, Эллиотт, Уиганд (Small-scale facilities for development of double-base, propellants. Camp A. T., Carlton C. H., Elliott Q., Wiegand J. H.), Chem. Engng. Progr., 1956, 52, № 2, 78—82 (англ.)

Описан процесс получения твердого двухкомпонентного ракетного топлива, включающий получение отдельных компонентов (нитроглицерин, нитроцеллюлоза, стабилизатор и некоторые другие добавки), их смешение с образованием пасты, сушку и «старение» пасты, прокатку пасты для получения листа, прессовку последнего для придания формы, пригодной для испытаний. Описаны приборы и методы испытаний готового топлива на стабильность, механич. и баллистич. свойства. Производится также хим. анализ топлива.
И. Рожков

58719. **Некоторые особенности синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода на железных катализаторах в условиях циркуляции отходящих газов.** Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Крюков Ю. Б., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 6, 136—143

Выявлена специфич. роль р-ции конверсии CO водой синтеза, являющейся в условиях циркуляции своеобразным регулятором стехиометрии процесса. При циркуляции отходящих газов, в отличие от обычного процесса, открывается возможность применения различных объемных скоростей и использования исходных газов разнообразного состава при более высоком выходе целевых продуктов.
Г. Марголина

58720. **Количественный анализ сланцевого газбензина по инфракрасным спектрам поглощения.** Фиалковская, Страшникова (Кількісний аналіз сланцьового, газбензину 80, ФР. 2 за інфрачервоними спектрами вбирання. Фіалковська О. В., Страшникова М. І.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 4, 358—362 (укр.; рез. русск., англ.)

Исследован продукт с т. кип. 78—85°, состоящий главным образом из бензола, тиофена и небольших кол-в циклогексена. Анализ проведен графич. методом последовательных приближений, сначала для бинарных и трехкомпонентных смесей чистых в-в, а затем для газбензина, поглощение которого определялось на тех же спектральных позициях, что и для искусств. смесей. В газбензине найдено: бензола 57 ± 4%; тиофена 23,4 ± 2%; циклогексена 5,1 ± 1%. Химич. анализ того же бензина показал содержание: бензола 57—58% и тиофена 23,3% (циклогексен химич. не определялся).
А. Шахов

58721. **Сгорание бензина в двигателе, октановые числа и явления детонации.** Мортенсен (Forbrenning av bensin, motorbank og oktantall. Mortensen Kåre), Tekn. ukebl., 1958, 105, № 10, 207—216 (норв.)

58722. **Фотографирование пламени вспышки при небольшой нагрузке для определения содержания углеводородов в выхлопных газах.** Уэнтуэрт, Даниел (Flame photographs of light-load combustion point the way to reduction of hydrocarbons in exhaust gas. Wentworth J. T., Daniel W. A.), SAE Trans., 1955, 63, 602—617 (англ.)

Исследованы причины повышения содержания углеводородов (У) в выхлопных газах (ВГ) автодвигателей при уменьшении подачи горючей смеси и намечены возможные меры устранения этого явления. Скоростная киносъемка пламени вспышки через кварцевое окошко в цилиндре показала, что в данных условиях основной причиной неполного сгорания является разбавление горючей смеси ВГ. Конц-ия У в ВГ может быть снижена путем дополнительной подачи горючей смеси к всасывающим клапанам с тем, чтобы уменьшить вакуум, или путем обеднения смеси горючим. Полностью избежать присутствия У в ВГ пока не удалось.
А. Шахов

58723. **Температура застывания и подвижность смазочных масел при низких температурах.** Пурди (What about oil pour point? Here's why flow at low temperature may not be enough. Purdy R. B.), Plant Engng, 1958, 12, № 2, 116—117, (англ.)

Рассматриваются низкотемпературные свойства смазочных масел при эксплуатации машин и лабор. методы оценки этих свойств. Миним. т-ру подвижности масла в эксплуатации лучше определять испытанием на «заплывание канала», чем т-рой застывания. Рекомендуется применение электрич. подогревателя для масла при пуске машин в условиях низких т-р.
А. Равикович

58724. **Маслянистость веретенного масла с добавками пальмитиновой кислоты и гексадецилового спир-**

та, Нагаи, Исида, Тамаи, Вакацуки, Камияма (Nagai Yuzaburo, Ishida Hisae, Tamai Yasukats, Wakatsuki Utata, Kamiyama Jiro), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 11, 874—878 (японск.)

Установлено, что для поверхности сталь по стали маслянистость резко снижается в атмосфере, не содержащей кислорода. А. Н.

58725. **Противоизносные свойства нефтяных масел. Виноградов Г. В., Кусаков М. М., Безбородко М. Д., Павловская Н. Т., Зеленский В. Д., Крейн С. Э., Боровая М. С.,** Химия и технология топлива, 1956, № 1, 61—72, 3-я стр. обл.

На 4-шариковом приборе проведено исследование противоизносных свойств различных товарных масел, нафтеново-парафиновых фракций, выделенных из различных масел, а также ароматич. фракций, выделенных из малосернистых масел. Б. Энглин

58726. **Сохранение качества масел, применяемых при прокатке алюминиевых листов. Мак-Лейн** (Maintenance of quality in aluminium sheet rolling oils. McLean J. O.), Lubricat. Engng., 1955, 11, № 5, 337—339 (англ.)

58727. **Влияние концентрации присадок на эксплуатационную оценку масел, применяемых при резании. Доринсон** (Concentration effects of cutting oil additives in performance evaluation. Dorinson A.), Lubricat. Engng, 1956, 12, № 6, 387—391 (англ.)

Производилась оценка минер. масел (М) с добавкой жирных масел и S — Cl-содержащих присадок при обработке стали: 1) точением, по сроку жизни инструмента; 2) строганием, по высоте микронеровностей обработанной поверхности; 3) нарезкой дыр, по величине крутящего момента. При точении увеличение в М конц-ии S и Cl выше определенного предела, зависящего от присадки, вело к снижению срока работы инструмента. При строгании увеличение конц-ии Cl в М, содержавших активные Cl-соединения, в том числе CCl_4, вело к снижению высоты микронеровностей, хлорпарафин оказался малоэффективным. При нарезке крутящий момент снижался с увеличением в М конц-ии CCl_4. А. Равикович

58728. **Повышение устойчивости против окисления синтетического смазочного масла из продуктов крекинга сланцевого парафина. Ой Юн-чжун,** Жаньляо сюэбао, Acta Focalia Sinica, 1957, 2, № 1, 53—62 (кит.; рез. русск.)

Устойчивость к окислению смазочного масла, полученного полимеризацией продуктов крекинга сланцевого парафина при 560° над $AlCl_3$, ниже, чем у прямогонного очищ. масла юй-мыньской нефти и советского авиационного смазочного масла МС-20, и аналогична устойчивости ациклич. углеводородов. Основными продуктами окисления являются маслорастворимые к-ты, спирты, альдегиды, кетоны и эфиры. Устойчивость синтетич. масла повышается введением присадки (термич. стабильность по Папок возрастает с 28 до 82 мин.), конденсацией с ароматич. углеводородами (до 57 мин.) и смешением с юй-мыньским автомобильным маслом в соотношении 1 : 1 (до 38 мин.), причем отношение вязкостей после и до окисления по методу IP уменьшается в 2 раза и более. Метод Папок четко выявляет разницу между свойствами синтетич. масла и смесей на его основе, но недостаточно характеризует разницу между свойствами синтетич. и природного масел. Метод IP устанавливает резкое различие между синтетич. и природным маслами и слабо выявляет разницу между синтетич. маслом и смесями на его основе. Э. Левина

58729. **Свойства сложных эфиров с фенильной или циклогексильной группами и возможность применения их в качестве смазочных масел. Мацура, Киккава** (Matsuda Sumio, Kikkawa Shoichi), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 895—902 (японск.)

Синтезированы и описаны свойства 78 различных сложных моно- и диэфиров, содержащих фенильную или циклогексильную группы в кислотном, либо в спиртовом остатках. Этерификацию проводили в присутствии толуолсульфоновой к-ты и бензола при нагревании; выход эфиров 80—90%. Гидрогенизацию ароматич. соединений в производные циклогексана вели при 150° и 100 *ат* над Ni Рэнэя; выход 50—85%. Для применения в качестве смазочных масел оказались особенно пригодными диэфиры гексагидроизофталевой к-ты, напр. 2-этилгексиловый, октиловый и цетиловый. Хорошие вязкостные характеристики найдены у гидрированных ароматич. эфиров с алкильной группой в мета-положении, напр. эфира *м*-крезола и адипиновой к-ты. Ю. Ермаков

58730. **Фтороуглероды и камеры для реактивных снарядов. Хонн, Миллер** (Fluorocarbons and rocket cases for missiles. Honn Francis J., Miller K. Dexter, Jr), Jet Porpuls, 1956, 26, № 10, Part 2, S17 (англ.)

Сообщение о проводимой фирмой Келлога (США) работе по фтороуглеродам, являющимся весьма устойчивыми к нагреванию, окислению, топливу и смазкам, и о разработке конструкции стальной камеры для управляемых снарядов. Б. Энглин

58731. **Зависимость консистенции смазок от температуры при механических нагрузках. Бёк, Бёк** (Das Konsistenztemperaturverhalten von Schmierfetten bei mechanischen Beanspruchungen. Boeck Ernst, Boeck Walter), Chem. Technik, 1956, 8, № 11, 677 (нем.)

Приводятся данные по консистенции при 20, 50 и 100°, определяемой по методу Бёка для консистентных смазок (КС), подвергавшихся воздействию 200, 1000 и 10 000-кратной механич. нагрузке. Отмечается, что для некоторых КС при больших нагрузках наблюдается увеличение консистенции с повышением т-ры с 50 до 100°, что указывает на очень сильную неоднородность этих КС. Б. Энглин

58732. **Пептизация консистентных смазок. Бауман** (La peptisation des graisses lubrifiantes. Baouman A.), Ind. chim., 1956, 43, № 473, 380—383 (франц.)

Применение Na- и K-мыл в консистентных смазках позволяет создать эмульсию типа масло в воде; Mg и Ca-мыла дают эмульсию типа вода в масле, которая хорошо смешивается с минер. маслом. Диэлектрич. константы минер. масел равны 1,7—2,3 и с Ca- и Mg-мылами дают положительные коллоиды. Стабилизация омыленной консистентной смазки достигается пептизацией Ca-мыла. Благоприятно действует и добавление небольшого кол-ва жирной к-ты. Благодаря низкой точке плавления Ca-мыл они при варке становятся жидкими, что способствует лучшему образованию эмульсии. Как правило, вязкость колл. р-ра растет с увеличением содержания коллоида, но в случае растворения в масле это происходит гораздо быстрее. Целью пептизации является увеличение электростатич. заряда диспергированных частиц Ca-мыла. H^+ жирных к-т также увеличивают этот заряд и способствуют диспергированию частиц. М. Пасманик

58733. **Хроматография в нефтяных исследованиях. Полимени** (Cromatografia: grafologia del petroliere. Polimeni Francesco), Idrocarburi, 1957, 6, № 6, 31—36 (итал.)

Популярное изложение сущности хроматографич.

метода и его применения для анализа углеводородных смесей. В. Щекин

58734. **Хроматографические исследования смесей насыщенных углеводородов комплексного состава в области смазочных масел. Гейзелер, Юнгханс** (Chromatographische Untersuchungen an gesättigten komplex zusammengesetzten Kohlenwasserstoffgemischen im Schmierölbereich. Geiseler Gerhard, Junghans Werner), Erdöl und Kohle, 1955, 9, № 11, 786—790 (нем.)

58735. **Безртутная аппаратура для исследования растворимости газов и определения объемных коэффициентов нефти. Хитеев А. М.,** Мә'рузәләр АзәрбССР әлмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 2, 117—122 (рез. азерб.)

Для устранения вредного влияния ртути и упрощения методики работы предлагается безртутная аппаратура. Принцип способа состоит в том, что изменение объема в бомбе PVT осуществляется посредством плунжера. Основные узлы: плунжерная бомба (I), малогабаритный гидравлич. насос высокого давления, редуктор, муфты включения, дожимные контейнеры (II) и вакуумнасос. Исходный газ из баллона направляется в II, где дожимается до требуемого давления, затем поступает в I, куда предварительно залита нефть. Объем нефти и газа замеряется соответствующими приспособлениями. Для растворения газа I приводят в колебательное движение (для CH_4 нужно 7 качаний, для C_2H_6 — 3—4). При достижении максимального давления насыщения, после 10 мин. отстоя свободный газ вытесняется из I. Объем его определяется по кол-ву воды, вытекающей из газометра. При исследовании глубинных проб на выходе в I ставят фильтр. Для исследования рекомбинированной пробы заданного газового фактора порядок загрузки нефти и газа меняется. Малые габариты безртутной установки позволяют применить ее для исследования нефти и газа в пластовых условиях. М. Пасманик

58736. **Адсорбционное разделение углеводородов C_1—C_4 и некоторых неуглеводородных газов. Соколов В. А., Кузьмина Л. П.,** Тр. Ин-та нефти. АН СССР, 1957, 10, 96—100

Проведено аналитич. разделение углеводородов C_1—C_4, H_2, CO, N_2 на активированном угле марок КАД и АГ методом хроматермографии (приведена схема хроматермографа) с использованием тока газа-носителя (CO_2) и движущегося температурного поля, способствующего десорбции и более четкому разделению компонентов. Отходящие газы пропускают через 40%-ный р-р NaOH для адсорбции CO_2, а объем непоглотившейся части измеряют волюмометром. Изготовлен новый прибор с 4 измерительными камерами для идентификации газов по теплопроводности. Описанный адсорбционный метод и регистрирующие приборы могут применяться для анализа газов различных химич. процессов. При замене угольного адсорбента силикагелем возможен также анализ непредельных углеводородов C_2—C_4. А. Вавилова

58737. **Анализы газа и жидких продуктов экспресс-методами. Карролл, Мак-Гихи** (Gas and paint-stream analyses in a hurry. Carroll Raymond J., McGehee Charles L.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 77, 94—97 (англ.)

Приводится опыт работы лаборатории нефтеперерабатывающего з-да, оборудованной масс-спектрометром и инфракрасным фотометром, с помощью которых быстро проводятся анализы газов каталитич. крекинга, реформинга и других на различные компоненты от водорода до углеводородов C_6; напр., анализ пропана, включающий определение $\sim$18 компонентов, занимает 20 мин. Комбинируя применение масс-спектрометра и инфракрасного фотометра, можно определять с достаточной точностью как общее кол-во углеводородов определенного мол. веса, так и содержание различных изомеров. Н. Лапидес

58738. **Специальные методы исследования смазочных материалов. Милер** (Specijalne metode ispitivanja sredstava za mašćenje. Miler Jaroslav), Tekstil, 1956, 5, № 11, 1010—1017 (сербо-хорв.)

Описаны (по зарубежным данным) методы дополнительных испытаний смазочных материалов, применяемых в текстильной пром-сти. К. З.

58739. **Капиллярная вискозиметрия консистентных смазок. Брунструм, Лит** (Capillary viscometry of lubricating grease. Brunstrum L. G., Leet R. H.), Lubricat. Engng, 1956, 12, № 5, 316—322 (англ.)

Критически рассмотрены теория и методы определения кажущейся вязкости консистентных смазок. Библ. 23 назв. В. Синицын

58740 К. **Опыт работы установок каталитического крекинга. Каиров Н. Т., Пригорнев И. Г.** М., ГосИНТИ, 1957, 68 стр., илл., 2 р. 25 к.

58741 С. **Испытание смазочных материалов. Определения зольности минеральных масел** (Prüfung von Schmierstoffen. Bestimmung des Aschegehaltes von Mineralölen). Стандарт ФРГ 51575, 1957

58742 П. **Процесс и аппарат для переработки нефтей или аналогичного сырья** (Procédé et appareil pour le traitement des pétroles bruts ou de matières premières analogues.) [Georges-Louis Castelain]. Франц. пат. 1129420, 21.01.57

Для получения бензина, газойля и других более легких углеводородов нефть или аналогичное сырье перед крекингом пропускают через трубчатую печь, трубки в которой расположены параллельно, наклонно или горизонтально. Процесс ведется при давл. 0,5—1,5 *кг/см²* и т-ре 300—400°. Катализатор (Al, Pt, Fe, Ni и т. д.) в порошкообразном состоянии засыпают непосредственно в обрабатываемую нефть и с током ее он движется по трубам. Образующиеся при р-ции газы обогащают, пропуская их через жидкие нефтепродукты, полученные в результате конденсации нефтяных паров. Колонна для обогащения обогревается перегретым паром, проходящим через змеевик. М. Пасманик

58743 П. **Процесс крекинга. Феррис** (Process of cracking. Ferris Seymour W.) [Sun Oil Co.] Пат. США 2782145, 19.02.57

Процесс одновременного превращения тяжелой хвостовой нефтяной фракции (1) и прямогонного парафинистого лигроина (2) в низкокипящие углеводороды, состоящий в нагреве 1, поддерживаемой в жидкой фазе, до т-ры ниже т-ры крекинга (345—480°); нагревании термически стойкой ароматич. фракции, состоящей из бензола, толуола, ксилолов, этилбензола, нафталина или их смесей, поддерживаемой в жидкой фазе, до 540—705°; нагревании 2, кипящего в пределах выше 55° (190—260°), поддерживаемого в жидкой фазе, до т-ры начального крекинга (355—510°); практически одновременном смешивании жидких потоков трех нагретых исходных продуктов со скоростями, обеспечивающими т-ру образующейся смеси выше т-ры крекинга 1 и 2, при этом 1 и 2 частично превращаются в низкокипящие углеводороды без образования кокса; выделения этих углеводородов из реакционной смеси. Дана схема процесса. Г. Марголис

58744 П. **Метод крекинга углеводородов** (Verfahren zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 947412, 16.08.56

Крекинг углеводородов, в частности тяжелых нефтяных остатков, производится в двух реакционных зонах — коксования на тонкоизмельченных коксовых

частицах в псевдоожиженном состоянии и расщепления — крекинга с катализатом в псевдоожиженном слое. М. Павловский

58745 П. **Процесс и аппарат для превращения углеводородов в расплавленной среде. Уоткинс** (Process and apparatus for the conversion of hydrocarbonaceous substances in a molten medium. Watkins Charles H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2768935, 30.10.56

Патентуется процесс, включающий: превращение сырья в слое расплавленного катализатора (К); образование суспензии продукта р-ции с расплавленным К; вывод этой суспензии в вышерасположенную зону разделения на газовую фазу, слой жидкого продукта и нижний слой расплавленного К, который по вертикальной соединительной трубе стекает в нижнюю часть аппарата и присоединяется к основной массе К. В качестве сырья можно брать нефтяную фракцию с т. кип. 204°; способ применим также для крекинга тяжелого углеводородного масла контактированием его с расплавленным К при т-ре 260—1090° и давлении от атмосферного до 350 *ат*. Прилагается схема аппарата. П. Коржев

58746 П. **Переработка углеводородов** (Conversion of hydrocarbons) [The Houdry Process Corp.]. Австрал. пат. 159637, 18.11.54

Для системы переработки углеводородов с использованием циркулирующего каталитич. или другого гранулированного контактного материала (ГМ), который двигается в виде компактной массы сверху вниз в реакторе, имеющем одну или несколько зон обработки. Затем ГМ поднимается снизу вверх при помощи пневмолифта. Этот метод работы подобной системы включает непрерывную циркуляцию ГМ в условиях слабого истирания гранул. Е. Самарин

58747 П. **Установка для конверсии углеводородов. Колгард** (Hydrocarbon conversion system. Kollgaard Reyner) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2775548, 25.12.56

Установка для конверсии углеводородов состоит из расположенных один над другим: нижнего регенератора (НР), реактора (Р) и верхнего регенератора (ВР). Контактный материал (КМ), движущийся по системе сверху вниз под действием силы тяжести, из НР в ВР подается четырьмя пневмоподъемниками (П). П состоит из дозатора, ствола и бункера. КМ с т-рой 593—621° из ВР через затворный стояк поступает в Р, где вступает в контакт с подаваемым сюда сырьем. КМ после отделения от него продуктов конверсии поступает в НР, где частично регенерируется, причем кол-во оставшегося на нем кокса составляет 0,1—0,4 вес.%. КМ после регенерации в НР проходит ступень частичного охлаждения, поэтому т-ра в НР ~561—610°. Со сравнительно низкой т-рой КМ поступает в дозатор П, где т-ра КМ недостаточна для проведения конверсии сырья в Р. Из дозатора по стояку П КМ поступает в бункер, где КМ отделяется от транспортирующего газа. КМ по трубам поступает в ВР для окончательного выжига коксовых отложений, благодаря чему т-ра КМ поднимается до нужной т-ры конверсии. Транспортирующий газ через сепаратор пыли и мелочи, которые отделяются от него, выводится наружу. В НР и ВР на регенерацию подается воздух, а отводятся газообразные продукты горения. На установке с производительностью 1680 $м^3$ в сутки коксовая нагрузка регенератора 2730 *кг/час*. 4 транспортных ствола с диам. 300 *мм* осуществляют циркуляцию КМ с диам. частиц 2—8 *мм* в кол-ве 250 *т/час*. Приведен температурный режим. Ю. Коган

58748 П. **Реактор с коллекторами для вывода газов. Боулз, Эванс** (Reactor chamber with internal collectors. Bowles Vernon O., Evans Louis P.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2776876, 8.01.57

Реактор (Р) для конверсии жидких углеводородов (напр., для каталитич. крекинга) контактированием с движущимся слоем гранулированного твердого тела (ГТ) представляет вертикально удлиненный сосуд с устройством для ввода сверху и вывода ГТ снизу Р, приспособлением для ввода жидкого сырья в верхнюю часть Р, коллекторами (К) для вывода реакционных газов, расположенными в нижней части Р в слое ГТ. К имеет форму удлиненных перевернутых желобов, открытых снизу и закрытых на концах, и размещены на нескольких горизонтальных уровнях, разнящихся по вертикали. Каждый К имеет по всей длине горизонтальную перегородку (П), расположенную посередине высоты К, которая отгораживает газовое пространство (ГП) в верхней части К. Для прохода газов из ГТ в ГП каждая П имеет ряд отверстий, равномерно расположенных по длине П на расстояниях ⩽ 46 *см* один от другого, общая площадь отверстий всех К одного уровня увеличивается с понижением уровня. Каждый К имеет не менее одного патрубка для возврата в слой ГТ частиц ГТ, увлеченных с газом в ГП, причем каждый патрубок проходит через П и оканчивается значительно ниже края своего К, но выше К, расположенных уровнем ниже. Снизу всех К под слоем ГТ расположена приемная камера газов из К, снабженная устройством для вывода газов из Р и сообщающаяся при помощи по крайней мере одной трубы с ГП каждого К; газы из ГП поступают в трубу через одно или несколько отверстий в стенке трубы; общая площадь всех этих отверстий у одного К больше общей площади отверстий в П у того же К, так что движение газов из слоя ГТ к выходу ограничивается отверстиями в П. А. Равикович

58749 П. **Регенеративно-эксплуатируемый реактор крекинг-установки. Зеллин** (Regenerativ betriebene Reaktor-Anlage. Sellin John. Friedr.) [Fa. Aug. Klönne]. Пат. ФРГ 1007923, 7.11.57

Патентуется реактор крекинг-установки, в котором конусообразная камера сгорания (КС) расположена на середине высоты башни; верхняя и нижняя части реактора служат регенератором. КС снабжен двумя направленными вверх и вниз форсунками. Для направления газов или паров к одной из этих форсунок служит «перекантовочная» стена, оформленная в виде клина и расположенная на уровне КС. С. Розенфельд

58750 П. Процесс каталитической конверсии углеводородов в замкнутом цикле. Херш (Kreislaufverfahren zur katalytischen Konvertierung von Kohlenwasserstoffen. Hirsch Joel Herman) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. ФРГ 961474, 4.04.57

Патентуется процесс каталитич. конверсии углеводородов в присутствии H_2 под давлением. Система состоит из смесителя для смешения катализатора (К), суспендированного в H_2 (10—30 вес. ч.), с загрузкой, состоящей из газообразных и жидких углеводородов (1 вес. ч.), реактора (одного или нескольких, параллельно включенных), работающего при давл. 17—140 *кГ/см²* (как и вся система) и т-ре 400—510°, и одного абшейдера для отделения К от продукта р-ции и непрореагировавшего H_2. К непрерывно циркулирует в системе, причем на бóльшую его часть после отделения в абшейдере и перед повторной подачей в смеситель при 400° действуют H_2, благодаря чему он освобождается от углеродсодержащих отложений, снижающих его активность. Остаток К по длинной, расширяющейся трубке попадает в регенератор, работающий при нормальном или пониженном давлении. Регенерация осуществляется окислением кислородсодержащими газами. Скорость движения и плотность К в газовом потоке регулируются введением добавоч-

ного потока газа (или пара), поступающего в расширяющуюся трубку у места ввода К, под меньшим давлением, чем в реакторе. Суспензия К, двигающаяся по этой трубке, поступает непосредственно в псевдоожиженный слой К в регенераторе и регенерируется при атмосферном давлении. Скорость движения смеси через реактор такова, что в один цикл происходит осаждение диспергированных частиц К, а следовательно, многократное их соприкосновение со свежими углеводородами исключено. Скорость движения суспензии благодаря увеличению сечения трубок в реакторе уменьшается так, что К по всей высоте реактора представляет собой относительно плотный псевдоожиженный слой. М. Пасманик

58751 П. Частичное гидрирование нефтепродуктов, применяемых при каталитическом крекинге с целью получения моторных топлив. Чарлет, Ланно (Partial hydrogenation of feed oils employed in catalytic cracking to produce motor fuels. Charlet Elphege M., Lanneau Keith P.), [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2717864, 13.09.55

Известно, что ароматич. углеводороды (АУ), содержащие одно кольцо, такие, как бензол и его гомологи, ведут себя одинаково с парафиновым и нафтеновым сырьем при каталитич. крекинге (КК) в отношении выхода бензина и коксообразования, тогда как ароматич. соединения, содержащие 4 или более колец в молекуле, являются чрезвычайно сильными коксообразователями. АУ, содержащие 2 или 3 конденсированных кольца в молекуле, могут находиться в крекинг-сырье в сравнительно высоких конц-иях без опасности значительного понижения соотношения бензин : кокс. После селективного удаления из ароматич. крекинг-сырья (газойля) АУ, содержащих 4 или более конденсированных ядра в молекуле, без воздействия на менее конденсированные АУ, полученное сырье подвергают КК при обычных условиях, причем значительно понижается коксообразование и повышается выход бензина. Селективное изъятие высококонденсированных АУ проводят методами адсорбционным и частичного гидрирования. В первом случае топливо пропускают через колонну, наполненную силикагелем или другим адсорбентом. Дальнейшая десорбция подходящим парафиновым или нафтеновым р-рителем производится так, чтобы в адсорбенте задержались только высококонденсированные АУ. Может применяться непрерывное пропускание топлива последовательно через адсорбционную промывную, десорбционную и регенерационную колонны, после чего цикл повторяется. Может быть проведено частичное гидрирование каталитич. обработкой сырья H_2 в присутствии таких катализаторов, как металлы VI и VIII групп периодической таблицы, их окисей или сульфидов и др. Гидрирование проводят при давл. 3,5—21 *кг/см*^{2} и т-ре 30—535° с поглощением H_2 в кол-ве 3,9—20,5 *м*^{3} на 100 *л* сырья. Непрерывный автоматич. контроль процесса дает возможность прекратить поглощение H_2 в момент полного гидрирования АУ, содержащих 4 или более конденсированных кольца в молекуле без существенного уменьшения общего содержания АУ в катализате. Полученный методом адсорбционного разделения рафинат или катализат частичного гидрирования подвергают КК с применением тонкоизмельченного псевдоожиженного катализатора такого, как активированная земля или композиция силикагеля с Al_2O_3, MgO или B_2O_3 с величиной частиц 50—400 меш. Катализатор поддерживают в турбулентном состоянии газовым потоком, проходящим снизу вверх с линейной скоростью 0,09—1,5 *м/сек*. Катализатор непрерывно циркулирует между реактором и камерой регенерации; тепло от сжигаемого кокса употребляется для процесса крекинга, проходящего при следующих условиях: т-ра 427—538°, давл. ~3,5 *кг/см*^{2}, часовая скорость подачи сырья 4—5 вес. ч. на 1 вес. ч. катализатора, соотношение катализатор : сырье составляет 6 : 10. З. Векслер

58752 П. Реформинг углеводородов с псевдоожиженным платиновым катализатором и система для его подогрева. Хенгстебек, Оксенрейтер (Hydrocarbon reforming with fluidized platinum and heating system therefor. Hengstebeck Robert J., Oxenreiter Maurice F.) [Standard Oil Co.] Пат. США 2776248, 1.01.57

Установка реформинга с псевдоожиженным Pt-катализатором (К) состоит из расположенных друг над другом регенератора, реактора (Р) высокого давления и подогревателя (П) низкого давления. В нижней части всех аппаратов расположены горизонтальные распределительные решетки (РР) для распределения потоков, создающих псевдоожиженный слой. К из Р в регенератор и обратно поступает по двум стоякам транспортных труб. Трубы теплообменника, расположенные вертикально по периферии, внутри П в нижней своей части плавно изгибаются к центру, где входят в подъемную центральную трубу большего диаметра. Трубы теплообменника имеют продольные металлич. ребра для увеличения поверхности теплообмена. Сырье (лигроин) прокачивается через печь и вводится в Р под РР. После контакта с К продукты р-ции через циклонный сепаратор (С) и теплообменник для H_2 подаются на фракционировку. H_2 подается на циркуляцию, а газ, бензин и полимеры выводятся из системы. Часть полимеров, с увлеченными частицами К, прокачивается через змеевик, расположенный в Р, и в испаренном виде вводится над псевдоожиженным слоем. Часть К из Р непрерывно подается на регенерацию. Дымовые газы отводятся через фильтр вверху регенератора. Часть дымовых газов через теплообменник, холодильник, компрессор и снова теплообменник подается на транспорт К в смеси с воздухом. Приведены подробные данные по составу сырья, получаемым продуктам, К, режиму работы, размерам аппаратов и их деталей. Ю. Коган

58753 П. Каталитический реформинг синтетических углеводородов. Ворхис (Catalytic improvement of hydrocarbon synthesis product. Voorhies Alexis, Jr.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канадск. пат. 518758, 22.11.55

Жидкие углеводороды, получаемые из CO и H_2 с катализатором (К) синтеза, выкипающие в пределах кипения бензина, содержащие кислородные соединения и большое кол-во α-олефинов, нагревают до 427—525° в присутствии отработанного К крекинга, содержащего (в вес.%) 86—88 SiO_2, 14—12 Al_2O_3 и иногда 0,3—1,0 соединений Fe и дезактивированного до определенной степени. Жидкие углеводороды подаются со скоростью 2—5 объем. холодного продукта на объем К в час. при стационарном режиме или 10—15 *кг* на 1 *кг* К в час при псевдоожиженном слое. При повышении подачи повышают в указанных пределах т-ру и наоборот. Дана схема. Г. Марголис

58754 П. Рекуперация тепла и разделение продуктов при каталитическом реформинге. Ханна (Catalytic reforming heat recovery and product separation. Hannah Joe C.) [The Fluor Corp., Ltd]. Пат. США 2711385, 21.06.55

Поток относительно легкокипящих углеводородов нагревают и пропускают через зону р-ции (ЗР) с находящимся в ней измельченным твердым катализатором (К). Выходящие из ЗР углеводороды с увлеченным К поступают выше в вертикально расположенную зону закалки (ЗЗ) и далее в зону перегонки, где пары и неиспаряющиеся углеводороды раздельно удаляются. Через ЗЗ непрерывно циркулирует поток высоко-

кипящих углеводородов из постороннего источника, находящийся в тесном контакте с содержащимися в ней парами, который затем пропускают в теплообменник, для непрямого теплообмена с углеводородами, не испарившимися в зоне перегонки. Из ЗЗ удаляют побочный поток циркуляционного сырья, содержащий частички К, отделенные от паров. В. Щекин

58755 П. **Метод гидроформинга нафтеновых углеводородов** (Verfahren zum Hydroformieren von Naphthen-Kohlenwasserstoffen) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 948001, 13.09.56

Гидроформинг проводят при 480—540° в присутствии H_2 со стационарным или подвижным Pt-катализатором на носителе, регенерация которого производится обжигом при 600° с газом, содержащим < 3% O_2. Л. А.

58756 П. **Изомеризация насыщенных углеводородов в присутствии конденсированного кольчатого соединения как ингибитора крекинга. Мак-Кинли, Монтгомери** (Isomerization of saturated hydrocarbons in the presence of a polynuclear condensed ring compound as cracking inhibitor. McKinley Joseph B., Montgomery Charles W.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2762854, 11.09.56

Для понижения глубины крекинга при изомеризации насыщ. углеводородов (У), напр., имеющих прямую цепь и 4—12 атомов С, в присутствии H_2 и катализатора (К) — окисей V и сульфидов Mo, W, Fe, Co, Ni, NiO, $NiWO_4$ или $CoMoO_4$ при т-ре 413—538° и давл. 3,5 *ат*,— к У добавляется конденсированное ароматич. соединение (АС) — напр., антрацен (I) или фенантрен; N-гетероциклич., напр., хинолин, акридин или индол или их гидрированные производные,— в кол-ве < 5 (0,1—3) % на У. АС может быть введено при т-ре изомеризации в парах и добавляться перед нагревом У до этой т-ры. Пример. Как К взят WS_2 (17,4 вес.%) на синтетич. алюмосиликатном носителе. В автоклав загружено: (вес. ч.) 54 *н*-бутана (II), 22 К и 6,5 H_2. Изомеризация велась при ~427° в течение ~4 час., давление поднялось до 131 *ати*. Во 2-м опыте был добавлен I, 4,9 вес.% на II. Получено в 1-м и 2-м опытах: (вес.%) изобутана 12,5 и 11,3, II 77,8 и 84,9, продуктов крекирования и дегидрогенизации 9,7 и 3,8 (в том числе из I). А. Равикович

58757 П. **Каталитическое алкилирование углеводородов в присутствии ацетилена и водорода. Хепп, Фрей** (Catalytic alkylation of hydrocarbons in the presence of acetylene and hydrogen. Hepp Harold J., Frey Frederick E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2781409, 12.02.57

Для получения диизопропила из изобутана и C_2H_4, содержащий C_2H_6 или C_3H_8, газ подвергают крекингу (при 800—1040°, под давл. до 1,4 *ат*, конверсия C_2H_6 составляет 60—95%) или пиролизу (при 815—870°, конверсия C_2H_6 73—82,5%). Образующийся продукт содержит 1—20 мол.% H_2, считая на сырье (включая рециркулирующий изобутан), поступающее на алкилирование, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 в кол-ве более 0,03 вес.% на сырье, поступающее на алкилирование, C_3H_6 и небольшие кол-ва бутана и бутиленов. После компримирования при 28,35 *ат* и удаления бутана, бутиленов и более тяжелых углеводородов оставшийся продукт вводят вместе с изобутаном в смешанную фазу алкилирования изобутана C_2H_4 в присутствии катализатора (жидкий комплекс $AlCl_3$ и углеводорода) при т-ре 25—65° и давл. 21—35 *ат* (14—35 *ат*) и затем выделяют из алкилата содержащийся в нем диизопропил. Даны схема процесса и список пат. с 1940 по 1954 г. Г. Марголина

58758 П. **Деструктивная гидрогенизация углеводородных смесей, содержащих трудно испаряемые компоненты** (Procédé d'hydrogénation destructive de mélanges d'hydrocarbures contenant des élément difficilement vaporisables) [Gulf Research & Development Co.]. Франц. пат. 1109859, 2.02.56

Предложен процесс каталитич. деструктивной гидрогенизации углеводородных смесей (С), содержащих трудноиспаряемые компоненты (напр., сырой нефти), с целью получения низкокипящих углеводородов. Углеводородная С контактирует вместе с H_2 с пористыми частицами катализатора (К) при т-ре 400—510° и давл. 17—140 *атм*; часть жидких компонентов сырьевой С находится в адсорбированном состоянии на поверхности зерен псевдоожиженного К. С подается в таком кол-ве, чтобы не происходило ее накопления и слипания частиц К. К содержит окислы и сульфиды железа в С с окислами и сульфидами металлов левого столбца VI группы периодической системы. К после отделения от продуктов р-ции вновь идет в цикл. Периодически производится его регенерация. Кол-во вводимых жидких компонентов сырьевой С не должно превышать объема пор К (20—50 вес.% на С). Линейная скорость подачи сырья 0,3—15 *см/сек* при т-ре и давлении процесса. Пример. К гидрокрекинга, состоящий из 1,5% окиси Ni и 4,71% окиси W, отложенных на микросферич. алюмосиликате с размером зерен 70—160 меш. восстанавливается H_2 в реакторе при 480° и атмосферном давлении в течение 2 час. К охлаждается до 430° и давление H_2 в реакторе устанавливается 35 *атм*. Сырая нефть из Кувейта (2,5% S) нагревается вместе с H_2 в змеевике и вводится в реактор. H_2 подается в кол-ве 16,3 вес.% на сырье. В жидкой фазе содержится ~ 10% углеводородов. За рабочий период пропускается 3,48 *кг* сырья на 1 *кг* К при скорости подачи 0,87 *кг* сырья на 1 *кг* К в 1 час. После этого подача сырья прекращается, аппарат продувается H_2, затем давление понижается, реактор продувается атмосферным азотом и К регенерируется нагретым воздухом при 550°. К охлаждается затем до 430° и начинается новый цикл. Рабочий период продолжается ~ 4 часа; периоды продувки в регенерации по 5 час. каждый. Выход жидких продуктов (до 200° выкипает 53%) с уд. в. 0,7984 и содержанием 0,21% достигает 90 вес.%. В. Щекин

58759 П. Реактор (Catalytic reactor.) [Ruhrchemie A.-G. and Lurgi G. für Warmetechnik m. b. H.]. Австрал. пат., 164297, 11.08.55

Предложен реактор для каталитич. гидрогенизации CO в углеводороды и O-соединения, состоящий из теплообменника и контактной печи. Катализатор помещается в трубках диам. 30—100 *мм* и высотой 4—20 *м* или между охлаждающими трубками в виде слоя толщиною 20—60 *мм*. Процесс ведут со скоростью газа 4—12 *м/сек*. М. Энглин

58760 П. Способ получения зернистого геля, содержащего SiO_2. Пейн (Verfahren zur Herstellung von kieselsäurehaltigen Gelkörnern. Payne John Walter) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. ФРГ 901049, 7.01.54

Гидрозоль неорганич. окиси в соответствующем р-ре доводится до pH 7,5—9, р-р охлаждается (напр., до 10°) и вводится по каплям в жидкую или газообразную среду, не смешивающуюся с водой или золем, где выдерживается до образования геля. Пример. Na-силикат смешивают с сернокислым р-ром Al-сульфата и выливают по каплям в минер. масло. Путем надлежащего охлаждения р-ра при приготовлении гидрозоля и доводки pH до 7,5—9,0 получают легко высушиваемые зерна геля, применяемые в качестве адсорбентов и катализаторов, напр. для превращения тяжелых масел в бензин. См. также РЖХим, 1955, 50909. Б. Энглин

58761 П. Очистка нефтяных фракций. Рампино (Refining petroleum fractions. Rampino Louis D.)

[Tide Water Associated Oil Co.]. Пат. США 2719110, 27.09.55

Предлагается способ очистки тяжелого лигроина каталитич. крекинга, содержащего 2—3% диолефинов и значительные кол-ва пирролов и азотистых оснований, заключающийся в удалении соединений двух последних типов (способствующих полимеризации диолефинов) путем контактирования лигроина в жидкой фазе при 135—205° с расплавленным KOH, содержащим ≤ 30% H_2O, а затем с 40%-ной H_2SO_4. До обработки KOH сырье предварительно обрабатывается 7—30%-ным р-ром NaOH. В. Щекин

58762 П. Сероочистка углеводородов карбонилом металла из группы железа, нанесенным на адсорбент. **Кимберлин, Мейсон** (Desulfurization of hydrocarbons with an iron group carbonyl impregnated on an adsorbent. Kimberlin Chalres Newton, Jr, Mason Ralph Burgess) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2756182, 24.07.56

Предложен метод сероочистки смеси углеводородов контактированием с карбонилом металла (К) в течение 0,5—5 час. в присутствии зерненого твердого в-ва с большой уд. поверхностью (≥ 100 *м²/г*); давление и т-ра процесса должны обеспечивать разложение К на металл и CO. Носитель не должен реагировать с К. Кол-во К должно быть таким, чтобы соотношение металла и S в сырье, находящемся в зоне, было не менее 1 моль/моль. Скорость подачи углеводородов ≥ 0,25 *кг/час* на 1 *кг* катализатора. Если в качестве металла применяется Ni, соотношение Ni : S должно быть 1—2 моль/моль, скорость подачи углеводородов 1 объем/объем катализатора в 1 час, т-ра 315—425°; в процессе очистки Ni реагирует с S-соединениями нефтяных фракций, образуя NiS. Сероочистку нефтяных фракций, выкипающих выше 400°, с содержанием S > 0,3 вес.% приводят при т-ре 260—400° (лучше 345°), давл. 27—72 *ат*, объемной скорости 0,5—2 объем/объем катализатора в 1 час, причем катализатором является Ni на активной глине или активированном угле. Сероочистка нефтяных фракций, выкипающих при т-ре выше 400°, с содержанием S > 1 вес.% производится в присутствии карбонила Ni на активированном угле с уд. поверхностью > 500 *м²/г* при объемной скорости 1 объем/объем К 1 час при т-ре 345°, давл. 35 *ат* и времени контакта углеводородов с катализатором 4 часа. Содержание К на активированном угле должно обеспечивать соотношение Ni : S от 1 до 2. К реагирует с S-соединениями с образованием NiS и CO. Нефтяные фракции и CO выводятся из зоны и разделяются. После этого производится конверсия Ni и Ni-соединений на активированном угле в карбонил Ni: пропускают углеводородный р-ритель через уголь для удаления из него нефтяных фракций, а затем р-ритель отдувают инертным газом, после чего через уголь пропускают CO при 10—65° и 35 *ат*. Н. Кельцев

58763 П. Очистка минеральных масел, содержащих серу, диалкилполисульфидом. **Кейпелл, Райт** (Refining of sulfur bearing mineral oils with dialkylpolysulfide. Capell Robert G., Wright James H.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2768929, 30.10.56

Предложен способ очистки минер. масел (М) (сырой нефти, ее фракций, сланцевых М, продуктов переработки угля), содержащих S в виде элементарной S или S, легко выделяющейся из ее соединений. М контактируют при т-ре 4,4—37,8° с почти полностью не растворимым в М органич. полисульфидом (П), содержащим группу —S*n*—, где *n* — целое число не менее 2. П может иметь углеводородные радикалы, а также другие группы, такие, как OH (напр., дитиогликоль). Время контакта варьирует в пределах от 5 до 60 мин. в зависимости от процента S в М. Кол-во реагента может колебаться в широких пределах. Обработку производят как при перемешивании, так и перколяцией через П на твердом носителе (пемзе, глине и т. п.). Отделяют масляную фазу, почти полностью свободную от П, и с относительно уменьшенным содержанием S от П с увеличенным содержанием S. Можно применять и трисульфиды. Осерненный П подвергают регенерации и отделяют свободную элементарную S. Способ может служить для промышленного получения элементарной S из сернистых нефтей. Е. Покровская

58764 П. Экстракция масел растворителями. **Манли** (Solvent extraction on oil. Manley Robert E.) [The Texas Co.]. Пат. США 2745790, 15.05.56

Патентуется процесс сольвентной очистки масел, содержащих ароматич. компоненты, растворимые в жидком селективном р-рителе (Р), фурфуроле и имеющие истинные т-ры кипения в пределах т-ры кипения Р и ниже. Исходное сырье подвергается контактированию с Р в экстракционной зоне, при этом образуются экстрактная и рафинатная фазы (Ф), которые раздельно выделяются из экстракционной зоны и перегоняются для получения дистиллята, содержащего Р и компоненты масла, кипящие в тех же пределах как и Р, остаточные жидкие продукты в основном свободны от Р. Усовершенствование заключается: в конденсировании упомянутого дистиллата с целью получения богатой Р жидкой Ф в контактировании этой Ф в стадии экстракции жидкость-жидкость, с высоко кипящим (начало кип. 305—325°), имеющим относительно высокий мол. в. и эффективным в отношении селективного растворения из этой богатой Р. фазы ароматич. компонентов, кипящих в пределах кипения Р и ниже. В результате получается богатая Р жидкость с уменьшенным кол-вом растворенных в ней ароматич. компонентов, которая выводится и затем рециркулирует в экстракционную зону, куда загружается исходное сырье. Парафинистое масло с относительно высоким мол. в., обогащенное растворенными ароматич. компонентами, регенерируют водн. промывкой для извлечения содержащего Р и затем от него отгоняют ароматич. компоненты и рециркулируют непрерывно для последующей обработки богатой Р фазы. Дана схема процесса. Г. Марголис

58765 П. Экстракция растворителями и их регенерация. **Фенске, Гейер** (Solvent extraction and recovery of solvent. Fenske Merreil R., Geier Robert G.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2723940, 15.11.55

Предложен процесс разделения смесей углеводородов и получения рафината, богатого ароматич. углеводородами, путем экстракции р-рителем, состоящим из 35—60% NH_3 и 65—40% CH_3NH_2. Особенность процесса: адиабатич. нагрев паров р-рителя при сжатии в компрессоре, наличие дистилляционной колонны и специфич. ступеней регенерации р-рителя. О. Кальницкая

58766 П. Способ одновременной переработки отработанной и отбеливающей глины и кислого гудрона. **Цудзи, Себи, Фудзии, Такэси.** Японск. пат. 3976, 3.07.54

5 *кг* отработанной отбеливающей глины, полученной при очистке смазочного масла, смешивают с 5 *кг* кислого гудрона, полученного при обработке того же масла, нагревают 10 мин. при 180°, фильтруют в горячем состоянии и получают 2,7 *кг* топочного масла с уд. в. 0,898 и 7 *кг* кускового топлива. Г. Рабинович

58767 П. Непрерывный процесс перколяционной очистки. **Пеник** (Continuous percolation process. Penick Joe E.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.] Пат. США 2771407, 20.11.56

В зоне очистки (ЗО) контактируют при повышен…

т-ре (напр., ~177°), опускающийся столб измельченного адсорбента (А) с размером частиц ~4—100 меш с поднимающимся потоком минер. масла (М); снизу ЗО непрерывно выводят поток горячего отработанного А, содержащего углеродистые отложения, окрашивающие в-ва и М; поток отработанного А отмывают от М и части окрашивающих в-в в зоне промывки (ЗП) р-рителем (Р) (напр., лигроином с т. кип. 99—150°), высушивают, регенерируют обжигом, охлаждают и возвращают в ЗО. Поток горячего А (т-ра которого может быть выше т-ры кипения Р), выведенный из ЗО, быстро охлаждают ниже т-ры кипения Р и ниже т-ры растворения Р значительной части (напр., >50%) окрашивающих в-в, адсорбированных А, для чего свободно падающий поток А, поперечное сечение которого меньше такового сечения столба А в ЗП, контактируют с холодной жидкостью одного типа с Р; затем охлажденный А пропускают через ЗП в виде опускающегося столба, занимающего значительную часть ЗП по высоте, противоточно поднимающемуся потоку Р, причем в ЗП над столбом А находится столб Р. В ЗП поддерживают т-ру ниже т-ры растворения значительной части (напр., > 50%) окрашивающих в-в, адсорбированных А, путем регулирования т-ры Р, вводимого в ЗП. Промытый А выводят с низу ЗП. Смесь Р и отмытого М выводят из верхней части ЗП, фракционируют с получением Р и М, последнее примешивают к свежему М, очищаемому в ЗО. Отмытое М не должно иметь более темную окраску, чем свежее М, или отмытое М не должно содержать окрашивающих в-в в кол-ве, вызывающем значительное снижение выхода очищенного М относительно А. Перегнанный Р используют в процессе. Описаны примерная схема технологич. процесса и 4 конструкции ЗП. А. Равикович

58768 П. Фильтр для предварительной очистки жидких нефтепродуктов. Гаррис (Pre-filter for use in refining. Harris Velma Claver). Пат. США 2754006, 10.07.56

Фильтр (Ф) состоит из прямоугольного сосуда (С) и фильтрующей коробки (К) с откидным днищем. Передняя стенка К прикреплена к выдвижной передней стенке С, установленной на лапах с роликами. При фильтрации передняя стенка С при помощи откидных болтов и герметизирующей прокладки плотно прижимается к боковым стенкам С, а для выгрузки осадка из Ф выдвигается вперед вместе с прикрепленной к ней К. При выгрузке осадка скобы, удерживающие днище К, отводятся в сторону и днище опускается, поворачиваясь вокруг оси. К состоит из рамы, образующей боковые стенки и крышку, и откидного днища, обтянутых фильтрующим материалом. В качестве фильтрующего материала используется материал с размерами пор, несколько большими, чем это необходимо для полного улавливания осадка, и наиболее мелкие частицы осадка проходят сквозь Ф. Их удаление производится на фильтр-прессах. Ф предложенной конструкции позволяет значительно ускорить процесс фильтрации и уменьшить затраты ручного труда. Ф может быть также использован для полного удаления осадка, если производить рециркуляцию очищаемых нефтепродуктов. В. Реутский

58769 П. Экстракционный процесс для разделения ароматических и насыщенных углеводородов (Extraction process for separating aromatic and saturated hydrocarbons) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Англ. пат. 733868, 20.07.55

Масло с т. кип. < 350°, содержащее 5% фенолов, подвергается противоточной экстракции в вертикальной экстракционной колонне лигроином (Л) с т. кип. 60—130° и уд. в. < 0,8. Л подается в нижнюю часть, водн. р-р CH_3OH, содержащий 75—96% CH_3OH, в верхнюю, а масло в среднюю часть колонны. В результате получают Л, содержащий насыщ. углеводороды и метанольный экстракт, содержащий ароматич. углеводороды, смесь фенолов и O-, N- и S-соединения. Процесс ведут при 15,5—48,9°. Л. Иглицина

58770 П. Обработка углеводородов амидами фосфорной кислоты. Шалит, Уэллер (Treatment of hydrocarbons with phosphoric acid amides. Shalit Harold, Weller Sol W.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2758956, 14.08.56

Патентуется метод обработки смеси жидких углеводородов амидом фосфорной к-ты (I). При этом происходит селективное удаление более полярных в-в. Общая ф-ла I XYO = P — NRR′, где R — углеводородный радикал, R′ содержит Н и углеводородный радикал, X и Y содержат один кислород с двойной связью,— OH-группы,— NRR′-радикалы и не более одной группы O = P — NRR′, связанной с Р через кислородную связь. Метод применим также для обработки смеси ароматич. и неароматич. углеводородов. Экстракцию производят в присутствии 5—50% воды. Если основной целью является обессеривание или удаление N-соединений, по крайней мере одна группа ОН должна быть связана с амидным N (напр., моно- или ди-(диметил)-амиды фосфорной к-ты), I может быть три- или монодиметиламидом ортофосфорной к-ты, тетрадиметиламидом пирофосфорной к-ты, N-циклогексиламидом фосфорной к-ты, N-бензиламидом ортофосфорной к-ты. Смесь равных объемов бензола и циклогексана (52,5 вес.% бензола) при комнатной т-ре экстрагировали равным объемом р-ра, содержащего 80 об.% тридиметиламида ортофосфорной к-ты и 20% воды. После непродолжительного отстаивания получалось 2 слоя — водный и органический (последний составлял 60% от первоначального объема углеводородов). В водн. слое содержалось 67% бензола; для дальнейшей очистки необходима повторная экстракция. В другом случае тяжелые погоны масла каталитич. крекинга экстрагировали тем же р-ром в объемном соотношении 6 : 5. Выход рафината 92%; $n^{20}D$ вследствие уменьшения содержания ароматич. углеводородов снизился с 1,5120 до 1,4907. Содержание S также уменьшилось с 0,432 до 0,236 вес.%. При обработке легких погонов (т. кип. 210—380°) выход рафината составил 95,5 об.% при снижении содержания S на 30%. Значительно снижено и содержание ароматич. в-в. М. Пасманик

58771 П. Способ разделения низкокипящих углеводородов в присутствии высококипящих (Procédé pour l'extraction par adsorption d'hydrocarbures a bas point d'ébullition en partant de mélanges contenant également des constituants a point d'ébullition plus élevé) [Lab. fur Adsorption technik G. m. b. H.]. Франц. пат. 1039857, 12.10.53

Чтобы исключить вредное влияние высококипящих углеводородов (У) на адсорбцию низкокипящих У, смесь указанных У пропускают вначале через фильтр из активированного угля, а затем через адсорбционную колонну, где происходит непрерывное разделение газовой смеси адсорбцией на зернах активированного угля, поступающих сверху. Последующей десорбцией и фракционированием из газовой смеси, содержащей в 1 *м*³ (*г*): C_6H_6 2,6; C_2H_4 23,2; C_2H_6 12,5; C_3H_6, C_3H_8 и др. 4,1; CO_2 4, выделяют C_2H_4, C_2H_6 и C_3H_6 с конц-ией соответственно 88,9; 86,2 и 79,5%, а также высококипящих У. Б. Энглин

58772 П. Выделение нафтеновых кислот. Джезл (Separation of naphthenic acids. Jezl James L.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2746989, 22.05.56

Метод выделения нафтеновых к-т (I) из нефти или ее компонентов состоит: 1) в контактировании фракции, содержащей I, в зоне обработки (ЗО) при т-ре 150—260° под давлением от 10 *мм* рт. ст. до 1 *ат* с из-

бытком расплавленного практически безводн. агента, состоящего из щел. соли органич. к-ты, имеющей константу диссоциации от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ и т-ру кипения ниже таковой для I (напр., щел. соли муравьиной к-ты и небольшого кол-ва щел. соли уксусной к-ты); 2) в поддержании в ЗО условий, способствующих испарению упомянутой органич. к-ты; 3) во взаимодействии I с указанной солью в ЗО с образованием нафтената щел. металла и свободной органич. к-ты; 4) в удалении последней в парообразном состоянии из ЗО; 5) в выделении щел. нафтената из нефтяной фракции; 6) во взаимодействии свободной органич. к-ты с реагирующим щел. материалом с образованием щел. соли органич. к-ты; 7) во введении образовавшейся соли в ЗО для дополнительного контактирования с нефтяной фракцией. Дана схема процесса. Г. Марголина

58773 П. **Отгонка от мыльных растворов продуктов, растворимых в масле. Грекел, Хейсак** (Process for stripping soap solutions containing oil-soluble chemicals. Grekel Howard, Hujsak Karol L.) [Stanolid Oil and Gas Co.]. Пат. США 2710831, 14.06.55

В процессе выделения растворимых в масле окисленных органич. в-в из водн. р-ров, содержащих 25—50 вес.% в основном поверхностнонеактивной соли растворимой в масле карбоновой к-ты, р-р которой имеет тенденцию вспениваться при перегонке, указанный р-р вводят в зону перегонки, отделяют головной погон, содержащий растворимые в масле продукты и воду, дают им расслоиться и часть верхнего слоя органич. в-ва возвращают в зону перегонки в кол-ве, достаточном для поддержания коэф. орошения не ниже 1,5. Е. Покровская

58774. П. **Выделение ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими углеводородами** (Separation of aromatic hydrocarbons from mixtures thereof with nonaromatic hydrocarbons) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 718219, 10.11.54

Отделение ароматич. углеводородов от неароматич. с одинаковыми пределами т. кип. производят, пропуская первый углеводородный поток (с т. кип. между бензином и керосином) через слой пористого адсорбента, для абсорбции первой порции. Затем через тот же слой пропускают второй поток смеси с теми же пределами т. кип., содержащей ароматич. углеводороды с т. кип., отличными от первого, который может содержать неароматич. углеводороды с пределами кипения иными, чем в первой смеси. Первый поток продукта получают из слоя адсорбента, а первый и второй поток чистых ароматич. углеводородов получают в порядке дальнейших операций. З. Векслер

58775 П. **Процесс извлечения металлов из нефтей с последующим их гидрообессериванием. Сейфрид** (Process for removing metals from crude oils and then hydrodesulfurizing the crude oils. Seyfried Wilson D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2772212, 27.11.56

Нефть (Н) в две ступени отмывается от золообразующих в-в водой. В следующей ступени для извлечения кислых в-в Н промывается р-ром, который может состоять из (вес.%): сульфоната Na 30, Na_2SO_4 10, NaOH 1, H_2O 59. Затем Н осушается и подвергается гидродесульфированию на катализаторе, которым могут быть окислы или сульфиды V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W или различные их комбинации. Сырьем в процессе могут быть также фракции Н с высоким содержанием золообразующих и кислых в-в, состоящих из нафтеновых к-т и их солей. Полученный из сырья после фракционировки бензин подвергается риформингу. Водород с риформинга поступает на ступень гидроочистки. Ю. Коган

58776 П. **Разделение ароматических углеводородов C_8 при помощи образования комплексов с трехбромистой сурьмой. Никсон, Дил** (Separation of C_8 aromatic compounds by forming complexes with antimony tribromide. Nixon Alan C., Deal Carl H. Jr) [Shell Development Co.]. Пат. США 2768220, 23.10.56

Для выделения одного из углеводородов (У) смеси, состоящей из 5—40% *п*-ксилола (I) и *м*-ксилола (II) и (или) этилбензола, смесь У смешивают с таким кол-вом $SbBr_3$ (III), чтобы при охлаждении выпал твердый комплекс (К) III с одним У. Полученный р-р охлаждают для образования К и маточного р-ра, К отделяют и из него выделяют У. В маточном р-ре меняют содержание III так, чтобы при охлаждении р-ра выпал К с одним из У, новый р-р охлаждают, выпавший К отделяют и из него выделяют У. III, выделенную из К, возвращают в процесс. Подбор кол-в III, добавляемых к смесям У для образования К с определенным У, производят по фазовой диаграмме четверной смеси или по соответствующей диаграмме тройной смеси. К смеси (моли) из 23 I и 77 II добавляют 100 III, полученный р-р высушивают и охлаждают до ~ 14°, образовавшийся К центрифугируют и промывают небольшим кол-вом I, К имеет т. пл. ~ 68° и содержит 13,8 I и 27,7 III; К расплавляют и перегоняют с получением в погоне I и в остатке III; маточный р-р перегоняют с получением в погоне 9,2 I + 77 II и в остатке 72,3 III. Погон смешивают с 50 III и смесь охлаждают до ~ —32°, образовавшийся К центрифугируют и промывают небольшим кол-вом II, К имеет т. пл. ~ 19° и содержит 48 II и 48 III. К расплавляют и перегоняют с получением в погоне II и в остатке III; маточный р-р, содержащий (моли) 9,2 I, 29 II и 2 III, возвращают в процесс. Приведены фазовые диаграммы и технологич. схема процесса. А. Равикович

58777 П. **Разделение ксилолов при помощи треххлористой сурьмы. Никсон, Дил** (Separation of xylenes with antimony trichloride. Nixon Alan C., Deal Carl H.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2768222, 23.10.56

Для разделения смеси, 20—50 ч. *п*-ксилола (I) и 80—50 ч. *м*-ксилола (II), ее смешивают со $SbCl_3$ (III) при повышенной т-ре и получают р-р; при этом кол-во III подбирают так (⩾ 1 моль III на 1 моль I + II), чтобы при охлаждении выпал твердый комплекс (К) III + I. Полученный р-р охлаждают для образования К III + I и эвтектич. маточного р-ра, К III + I отфильтровывают и из него выделяют I, напр., перегонкой. В полученном маточном р-ре снижают содержание III (для чего можно отогнать смесь I + II и затем смешать с измененным кол-вом III) и новый р-р охлаждают, в результате чего выпадает III + II, который отделяют; из К III + II выделяют затем II, напр., перегонкой. III, полученную из ТК, возвращают в процесс. Исходную смесь I + II можно вначале смешать с таким кол-вом III, чтобы при охлаждении выпал К III + II, тогда в маточном р-ре повышают содержание III и при охлаждении нового р-ра выделяется III + I. Приведены фазовые диаграммы и технологич. схема процесса. А. Равикович

58778 П. **Парафиновая композиция. Тенч** (Wax composition. Tench John D.) [Sun Oil Co.] Пат. США 2773812, 11.12.56

В расплавленном состоянии смешивают 60—70 ч. парафина с т-рой плавления в интервале 51,6—61°, вязкостью 2,5—4,78 *сст* при 99°, $n^{100}D$ 1,419—1,423 и средним мол. в. 355—400; 25—35 ч. микрокристаллич. парафина, кипящего ~274° при 2 *мм* рт. ст. Т. пл. его 85—93°, кинематич. вязкость при 99° 16,14—18,60 *сст*, $n^{100}D$ 1,435—1,438 и 2—10 ч. смазочного масла, уд. в. ~0,946 с начальной точкой кипения выше 315,5°. Смесь дают затвердеть. Ее можно применять для покрытия

емкостей из фибры, предназначенных для упаковки молочных продуктов. М. Пасманик

58779 П. **Производство товарных парафинов.** Л ю б е н, Ш т и б л и н г (Production of commercial paraffin waxes. L ü b e n R o b e r t, S t i e b l i n g E w a l d) [Ruhrchemie Aktiengesellschaft]. Пат. США 2746983, 22.05.56

Из промышленных углеводородных смесей, содержащих парафины (П) и полученных преимущественно синтезом из CO и H_2 в присутствии Fe-катализаторов под давл. 10—20 *ат* или Co-катализаторов, выделяют перегонкой фракции (Ф) с т. кип. > 320—340° и гидрируют при 200—260° и давл ⩾ 5 *ат* в присутствии одного или нескольких металлич. и окисnометаллич. катализаторов, преимущественно содержащих Ni и (или) Co, напр. состоящего из Ni, MgO и кизельгура и взятого в кол-ве ~ 10 объемн. ч. на Ф. Гидрированные Ф обрабатывают р-рителем (Р), способным растворять при охлаждении только масло, и выделяют таким путем П. В качестве Р может применяться пропиловый или изопропиловый спирт или смесь двух компонентов (К), способных образовывать при перегонке азеотропную смесь (АС) и из которых один (напр., C_6H_6, $CHCl_3$ или CCl_4) хорошо растворяет высококипящие П, имеющие не менее 20 атомов С, а другой (напр., алифатич. спирт) слабо растворяет указанные П, причем последний К присутствует в избытке по сравнению с АС. В случае Р из двух К из оставшегося после выделения П р-ра можно отогнать часть Р и повторить охлаждение и выделение П, повторяя эту операцию неоднократно. При первоначальном охлаждении выделяют твердый П, а при 2-м, после предварительного отгона АС,— обычный плиточный П, из оставшегося р-ра удаляют перегонкой Р и получают мягкий П и масло. П р и м е р. Ф была выделена из продукта, полученного синтезом из водяного газа с Fe-катализатором. 3000 *г* Ф, смешанной с 300 *мл* катализатора, состоящего из (ч.) 100 Ni, 12 MoO и 50 кизельгура, гидрировались в автоклаве на 5000 *мл* с перемешиванием смесью из (объемн. ч.) 85 H_2 и 15 N_2 при 250° и 50 *ат* в течение 90 мин. Ф до и после гидрирования соответственно: цвет серовато-желтый до светло-коричневого и белый, т. пл. (на вращающемся термометре) 94 и 94°, йодное число 3 и 0, пенетрация 17 и 8. 3000 гидрированной Ф были тонко измельчены и проэкстрагированы 15 *л* Р, состоящим из (объемн. ч.) 3 C_6H_6 и 2 *н*-C_3H_7OH. Из экстракта при 20° отделен на фильтрпрессе П в кол-ве (после удаления Р) 2100 *г* с т. пл. 99,5°. Из фильтрата отогнано 9,5 *л* Р, остаток профильтрован при 20°, после отгона Р получено 60 *г* П с т. пл. 50—52°. А. Равикович

58780 П. **Обработка асфальтового битума для улучшения его сцепляемости. Х ь ю з, С т а й н** (Process of treating asphalt to improve its adhesion. H u g h e s E v e r e t t C., S t i n e H a r r i s o n M.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2673164, 23.03.54

Для получения асфальтового битума с улучшенной сцепляемостью с каменным материалом в битум вводят небольшое кол-во присадки, состоящей главным образом из продукта, полученного при обработке сульфидов фосфора водой при нагревании под давлением в условиях, исключающих окисление, а смесь битума с присадкой нагревают до 100—260° в течение 4 часов. А. Кузьмина

58781 П. **Процесс получения ацетилена из углеводородов** (Procédé de fabrication d'acétylène à partir d'hydrocarbures) [Kurashiki Rayon Co. Ltd.]. Франц. пат. 1118193, 1.06.56

Для получения ацетилена (I) нефтяные углеводороды, в основном насыщенные, подвергаются термич. крекингу при т-ре 700—900° и давл. < 300 *мм* рт. ст. в присутствии такого катализатора, как Cu, Ni. Крекинг-газ смешивается с 3—7 объемами газа-разбавителя и подвергается термич. крекингу для получения I при давл. < 300 *мм* рт. ст. и т-ре 1000—1200° в присутствии такого катализатора, как Mo, W, Ni. Полученный I концентрируется и очищается удалением газов крекинга экстрагированием р-рителем. По другому варианту исходные углеводороды перед 1-й стадией крекинга испаряются нагреванием и смешиваются с перегретым водяным паром. П р и м е р. Крекируют *н*-гексан при 750° в присутствии Cu-катализатора и получают газ крекинга, содержащий 34 об.% этилена и 18 об.% высших углеводородов. Разбавляют газ крекинга 6 объемами H_2 и проводят термич. крекинг при 1050° под давл. 200 *мм* рт. ст. в присутствии Mo-катализатора. Получают 71 *л* I на 100 *л* крекинг-газа, образовавшегося в первой стадии процесса. Г. Марголина

58782 П. **Производство ацетилена. Д о р с и** (Production of acetylene. D o r s e y W i l l i a m S m i t h) [Union Oil Co.]. Пат. США 2679543, 25.05.54

Предложен способ произ-ва C_2H_2, заключающийся в 1) нагреве реагирующих газов (РГ), состоящих из углеводорода и O_2; до т-ры ниже начала р-ции, но достаточной для того, чтобы после смешения РГ с содержащим H_2 циркулирующим газом (ЦГ) произошла экзотермич. р-ция, обеспечивающая достижение т-ры 1100—1500° и образование C_2H_2 без катализатора при времени контакта 0,001—0,05 сек.; 2) охлаждении послереакционного газа (ПГ) путем теплообмена с жидкостью с т-рой кипения ниже т-ры ПГ, пары которой инертны по отношению к ПГ; 3) пропускании паров жидкости и ПГ двумя параллельными потоками, разделенными пористой диффузионной перегородкой при поддержании миним. разности давлений с обеих сторон ее, следствием чего является диффузия H_2 через перегородку и образование ЦГ. C_2H_2 выделяется затем из обедненного водородом ПГ. В. Кельцев

58783 П. **Способ и аппаратура для производства ацетилена. Б е р г** (Apparatus and process for acetylene production. B e r g C l y d e H. O.) [Union Oil Co.]. Пат. США 2679540, 25.05.54

Предложен способ произ-ва C_2H_2 (I) частичным окислением без катализатора подогретой смеси углеводорода и O_2-содержащего газа. В выходящую из реакционной зоны смесь вводят стабилизирующий I газ, напр. CO_2, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, и смесь направляют в адсорбционную колонку (АК) с движущимся слоем твердого адсорбента, для отделения I, непрореагировавшего углеводорода (НУ), H_2 и других плохоадсорбируемых продуктов р-ции. НУ в смеси с O_2-содержащим газом с добавкой для инициирования р-ции, газа, богатого H_2, возвращают в цикл, а I поступает на очистку. АК состоит из адсорбционной, ректификационной и десорбционной секций с трубопроводами для ввода и отвода газов и устройством для подъема адсорбента из нижней части колонны в верхнюю. В. Кельцев

58784 П. **Выделение этилена из газообразной смеси. С т а й л с** (Separation of ethylene from a gaseous mixture. S t i l e s S a m u e l R o b e r t) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2769321, 6.11.56

При извлечении C_2H_2 из смеси низкокипящих газов, содержащих также CH_4 и углеводороды с более высокой т-рой кипения, чем C_2H_2, смесь охлаждают до частичного снижения и разделяют фракционированием. Охлаждение ведут до т-ры, при которой сжижается большая часть C_2H_2. Охлаждение продолжают в теплообменнике № 1 потоком испаренного CH_4 под давлением и подают охлажд. массу в вертикально расположенную зону разделения пара и жидкости (1), выводя пар сверху, а жидкость снизу. Пар поступает в теплообменник № 2 с испаренным CH_4 при меньшем давлении, чем в теплообменнике № 1. При этом пар охлаждается и частично конденсируется. Пар и кон-

денсат поступают в зону разделения хвостового газа (II), содержащего большую часть CH_4. II расположена достаточно высоко, чтобы конденсат мог стекать самотеком в I. Отсюда жидкость поступает в теплообменник, где частично испаряется. Нагретую жидкость вводят в вертикально расположенную зону фракционирования (III), которая расположена ниже I, так что жидкость проходит через III самотеком. Пары отводят из верхней части III и соединяют их с загрузкой перед стадией охлаждения CH_4. Вторая порция жидкости стекает из нижней части I в верхнюю часть III и является для нее флегмой. Нижняя часть III имеет более высокую т-ру, чем верхняя ее часть. Из нижней части выводят жидкость, которая содержит большую часть введенного ацетилена, и извлекают его.

М. Пасманик

58785 П. Улучшенное моторное топливо (Carburant perfectionné pour moteurs) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 111136, 22.02.56

В качестве горючего для автомобильных и авиационных двигателей рекомендована смесь углеводородов типа бензина, содержащая 0,05—1 об.% высококипящего амина с 3—18 атомами С, напр. диметилформамида или морфолина. Смесь особенно эффективна в условиях высокой влажности и низких т-р; она может содержать антидетонационные, антиокислительные и другие присадки.

Г. Марголина

58786 П. Стабилизация органических соединений. Томпсон (Stabilization of organic compounds. Thompson Ralph B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2746871, 22.05.56

Для предотвращения окисления органич. в-в, напр. углеводородов, в том числе крекинг-бензинов, или жира, в том числе свиного, к ним добавляют оксиспирохроман со спиросвязью в положении 2, напр. 6,6′-диокси-*бис*-2,2′-спирохроман, 6,7,6′,7′-тетраокси-*бис*-2,2-спирохроман, 6,7,6,7′-тетраокси-4,4,4′,4′-тетраметил-*бис*-2,2′-спирохроман, *бис*-6,7-диокси-3-триметилен-2-спирохроман или 6,6′-диокси-4,4,4′,4′-тетраметил-*бис*-2,2′-спирохроман (I) и др. в кол-ве, напр., 0,0001—1 вес.%. Пример. I был приготовлен конденсацией гидрохинона (II) с ацетоном (III): 33,6 *г* II растворено в смеси (*мл*): III 39, лед. уксусной к-ты 92, конц. HCl 70, смесь была оставлена стоять 31 день, выделившийся осадок отфильтрован и перекристаллизован из смеси метанола и воды. Получен I, имеющий т-ру плавления 210—212°. Индукционный период (мин.) исходного крекинг-бензина 90, после добавления 0,075 вес.% I 660.

А. Равикович

58787 П. Состав выносителя свинца. Юст, Бейм (Lead scavenger compositions. Yust Venard E., Bame John L.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2765220, 2.10.56

Патентуется состав выносителя свинца для этилированных бензинов (содержащих $Pb(C_2H_5)_4$), содержащий, кроме галоидоуглеводородов (I) (напр., смесь дибром- и дихлорэтиленов или только дибромэтилен), в качестве в-ва, препятствующего загрязнению свечей, соединение фосфора с ф-лой $RO = P(O) - (OR)_2$ (напр., 3-(3,3,5-триметилциклогексил)-фосфат), где каждый R — полиалкилзамещенный циклогексильный радикал, содержащий $\leqslant 15$ атомов С в замещающих углеводородных группах. I и соединение фосфора берутся в таком кол-ве, где *а* — число молей I, умноженное на $^1/_2$ числа атомов галоида, приходящихся на каждый атом Pb в молекуле антидетонатора, и *б* — число молей фосфорного соединения, умноженное на $^3/_2$ числа атомов Pb в антидетонаторе; $a + б = 0{,}4—2{,}0$, $б = 0{,}01—0{,}6$ и $a/б = 3:2—100:1$. Напр., патентуются составы, содержащие в качестве выносителя дибромэтилен, тетрабромацетилен, гексахлорпропилен, гексахлорбутадиен-1,3, гексахлорэтан, а в качестве фосфорсодержащего соединения трициклогексил-, 3-(2,4-диметилциклогексил)-, 3-(4-этилциклогексил)-тионо, 2,6-диметилциклогексил-ди-(*н*-бутил)-, 3-(4-аллилциклогексил)-, 3-(3,3,5-триметилциклогексил)-, S,S-ди-(2-метил-4-этилциклогексил)-дитиол-, моно-3,3,5-триметилциклогексил-, 3-(2,6-диметил-4-бромциклогексил)-, 3-(4)-1,1,3,3-тетраметилбутил-(циклогексил)-, триборнил-, 3-(2,6-диметил-4-*трет*-бутилциклогексил)-, 3-(циклогексенил-2-)-, 3-(3-метилциклогексил)-тио-, этилди-(4-метилциклогексил)-, трициклопентил-, 3-(2-*i*-пропил-5-метилциклогексил)-фосфат или N,N′,N″-трициклогексиламид фосфорной к-ты. Указанные соединения берутся в кол-ве 0,05—0,5 от теоретич. кол-ва (считая на Pb), а I в кол-ве 0,8—1,5 от теоретич.; кроме того, состав может содержать антиокислительные добавки.

В. Щекин

58788 П. Метод улучшения запаха бензина. Биллиг (Verfahren zur Geruchsverbesserung von Benzin. Billig Reinhold) [Deutsche Vacuum Oel A.-G.]. Пат. ФРГ 933827, 6.10.55

Предложено сероочистку бензина обработкой щелочью проводить в присутствии воздуха, O_2 или других окислителей.

Н. Кельцев

58789 П. Композиции для улучшения сгорания в двигателе внутреннего сгорания. Беркман (Compositions for improving combustion in an internal combustion engine. Berkman Sophia) [Transonic Corp.]. Пат. США 2780602, 5.02.57

Композиция (К) для улучшения сгорания топлива в двигателе содержит указанные ниже тонкоизмельченные минералы (М), связанные в сцементированной и хорошо перемешанной массе, которую можно заливать до затвердевания в спец. канавки или углубления днища поршня. В К входят (вес.% на К): М — катализаторы разложения углеводородов, напр., карнотит 1,85—5,48, плавиковый шпат 5,27—13,88, вольфрамит 2,08—7,4 и циркон 3,7—7,31; М — катализаторы дегидрогенизации углеводородов, напр. апатит 5,18—9,26, магнетит 1,8—7,4 и аргозит 9,4—18,5; М — катализаторы окисления, напр. борная к-та 2,98—3,07, Na-борат 0,9—3,7, улексит 1,9—3,13 и колеманит 0,94—1,04; М — катализаторы р-ций с участием иона карбония, напр. рутил 2,24—5,18 и циркон 3,7—7,31; М — антидетонатор графит 7,08—13,88. В К можно также включать М виллемит 1,8—2,08, способствующий активации вследствие электронной эмиссии. Пример. Смесь (*г*): аргозита 5, Na-бората 1, графита 3,75, карборунда 3,75, плавикового шпата 3,75, белой слюды 1, Al-опилок 0,5, апатита 2,5, вольфрамита 2, магнетита 2, циркона 1, карнотита 0,5, перемешенная с H_2O, была залита в 6 концентрич. канавок в днище поршня двигателя CFR. Двигатель работал несколько часов на бензине каталитич. крекинга в стандартных условиях определения октанового числа: с обычным поршнем октановое число было 82, а с поршнем, содержавшем К, > 100. Для бензина с октановым числом 49,5 и при использовании поршня с другой К октановое число повысилось до 67.

А. Равикович

58790 П. Составы для удаления сажи. Джонсон (Soot remover. Johnson Carl E.) [National Aluminate Corp.]. Канадск. пат. 519012, 29.11.55

Концентрат для удаления сажи состоит из топочного мазута и растворимой в масле Cu-соли алифатич. карбоновой к-ты с разветвленной цепью с 5—12 атомами С, напр. 2-этилгексановой. Содержание Cu 0,5—4% на топливо. К составу можно добавить *о*-дихлорбензол в соотношении $Cl:Cu \geqslant 1:1$. Добавка состава к топливу в кол-ве $< 1\%$ снижает сажеобразование при сжигании топлива.

А. Равикович

58791 П. Синтез углеводородов. Кит (Process for synthesizing hydrocarbons. Keith Percival C.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Канад. пат. 518050, 01.11.55

Смесь CO и H_2 в соотношении 1 : 2 проходит последовательно через две или более реакционные зоны с катализатором группы Fe, причем соотношение H_2 : CO в потоках, выходящих из зон, постепенно увеличивается. Предложено остаточный газ, содержащий CO_2 и легкие углеводороды, подвергать реформингу; в результате р-ции между CO_2 и углеводородами образуется синтез-газ с относительно низким соотношением H_2 : CO. Соответствующей добавкой его к газу, выходящему из каждой зоны, во всех зонах поддерживается требуемое соотношение H_2 : CO. Н. Кельцев

58792 П. **Загуститель для углеводородного горючего.** Голденсон, Коэн (Thickener for hydrocarbon fuels. Goldenson Jerome, Cohen Leonard) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2769697, 6.11.56

Патентуется усовершенствование загустителя для зажигательного жидкого углеводородного топлива и процесс его приготовления. Сгуститель из Al-мыла размалывают с 0,5—25 (5) вес.% аэрогеля Al_2O_3, вместо Al-мыла можно применять Al-мыла, полученные совместным осаждением смеси нафтеновой, олеиновой и кокосовой к-ты. В этом случае добавляют 0,3 вес.% (5 вес.%) аэрогеля. Полученный состав добавляют к жидкому углеводороду и перемешивают до образования геля. Добавление загустителя способствует стабилизации получаемого геля. Пример. 95 *г* напалма и 5 *г* аэрогеля смешивали в шаровой мельнице; 15 *г* порошка добавляли к 235 *г* бензина. Сосуд плотно закрывали и энергично встряхивали до прекращения оседания частиц. Затем продолжали перемешивание еще некоторое время, после чего гель оставляли на хранение. Применявшийся бензин представлял собой смесь (в вес.%): бензина 18, циклогексана 20, *н*-гептана 57, изооктана 5. Сравнивалась стабильность полученной пробы со стабильностью проб, полученных при добавлении SiO_2 и без добавок. Добавление Al_2O_3 дает значительно лучшие результаты. Стабильность повышается соответственно в 1,15 и 1,34 раза. М. Пасманик

58793 П. **Загустители для жидких углеводородов.** Ван-Стрин, Таул, Хилл (Liquid hydrocarbon gelling agents. Van Strien Richard E., Towle Philip H., Hill Philip) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2751361, 19.06.56

Композиция для загущения углеводородов, кипящих при 38—260°, применяемая в сухой и во влажной атмосфере, в кол-вах от 5 до 10 вес.%, состоит главным образом из тонко измельченных основных Al-солей алкановых к-т (алканатов) с разветвленной цепью, причем на один атом Al приходится два алканатных радикала с разветвленной цепью из 8—9 атомов C; разветвленные части цепи состоят из групп CH_3 и C_2H_5, причем первые преобладают; один радикал имеется во всяком случае в кол-ве от 10 до 50%, считая на все радикалы в смеси мыла. Композиция содержит <1,5% влаги, имеет размер частиц, позволяющий проходить через сито № 40 (стандарт США), об. в. 0,4—0,6 *г/мл*. Алканатными радикалами могут быть 2-этилгексанаты и 3,3,5-триметилгексанаты, причем первые могут составлять от 10 до 50% всех радикалов. Композиция может содержать 1—2% аэрогеля — антиагломерирующего агента. Загуститель для бензинов состоит главным образом из основных октанатов Al с разветвленной цепью, ~ 10% и ≈ 50% составляют 2-этилгексанатные радикалы, остальные радикалы — изооктанатные, разветвленные цепи которых содержат главным образом группы CH_3 (метилгептанат, диметилгексанат). Для приготовления загустителя 1 моль $AlCl_3$ тщательно перемешивается с 2 молями разб. водн. р-ра смеси алканатов Na с разветвленной цепью и NaOH в соотношении, позволяющем получить основное Al-мыло алкановой к-ты; отделяют водорастворимые компоненты от основного Al-мыла, которое осаждается из водн. р-ра, сушат до содержания влаги ⩽ 1,5% и измельчают. Сушка мыла может производиться в две ступени при 60 и 105°, а размельчение может производиться между ступенями сушки; содержание влаги в этом случае составляет < 0,6%. Г. Марголина

58794 П. **Смазочная композиция.** Орозко (Lubricating composition. Orozco Gilbert H.) [Pennsylvanis Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2753304, 3.07.56

Композиция (К), смешивающаяся с H_2O, предназначена для нанесения в смеси (С) с H_2O на металл при его обработке давлением. После высыхания С на поверхности металла образуется хорошо пристающая однородная смазывающая и защитная пленка К. К состоит из (в ч.): 10—30 водорастворимого мыла с т. пл. ⩾36°; 70—90 водорастворимого неорганич. материала, не связывающего H_2O — буры или в-ва, большая часть которого является боратом щел. металла; 0,5—5 одного или нескольких вяжущих и пластификаторов (П) — сульфированных растительных и животных жиров, сульфированных ненасыщ. жирных к-т, полученных из указанных жиров (сульфированное — касторовое, хлопковое масло). Вместо П в К могут входить одно или несколько вяжущих в-в совместно с одним или несколькими новыми пластификаторами, вводящимися в том же суммарном кол-ве, что и П. Вяжущие в-ва являются поверхностно-активными водорастворимыми щелочнометаллич. солями органич. соединений, содержащих сульфогруппу, напр. щелочнометаллич. органич. сульфаты (сульфаты алифатич. спиртов, в том числе Na-лаурилсульфат), или щелочнометаллич. сульфаты, напр. диоктил-Na-сульфосукцинат и др. Примеры К (в ч.): 15 мыла из говяжьего сала; 83 буры; 2 сульфированного касторового масла; 15 мыла из масла какао; 48,5 K_3BO_3; 15 Na_2CO_3; 15 K_3PO_4; 5 Na-силиката; 1,5 (Na-лаурилсульфата + сурепного масла). Приводятся 60 рецептов. Для приготовления С можно брать 8—12 *г* К на 1 *л* H_2O. А. Равикович

58795 П. **Масла для работы при высоких нагрузках.** Хейнце, Мардер (Verfahren zur Herstellung von Hochdruckölen. Heinze Richard, Marder Maximilian) [Elisabeth Anna Dorothea Heinze, geb. Schnürch, Peter Heinze, Eckhard Michael Heinze — Mansfeld, Johanna Marder, geb. Raus und Cornelius Maximilian Marder]. Пат. ФРГ 925673, 28.03.55

Веретенное масло вязкостью при 50° 2,5 E обрабатывают при 200, 240 и 300° струей воздуха со скоростью 8 *л/час* в течение соответственно 68, 52 и 48 час., при этом E_{50} получаемых масел составляет 6,9; 7,8; 8,1. Смазочное масло с E_{50} 6,1° обрабатывают в течение 20 час. при 200° воздухом со скоростью 16 *л/час*, после чего его вязкость повышается до E_{50} = 19,8. Б. Энглин

58796 П. **Смазочные композиции** (Lubricating compositions) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 738442, 12.10.55

Смазочная композиция, применяемая в условиях высоких давлений, скоростей и т-р, состоит из смазочного масла и в меньшей части из кислой неорганич. соли в виде колл. частиц размером < 10 μ. Смазочное масло может быть минеральным или синтетическим или их смесью; к нему можно примешивать небольшие кол-ва жирного масла. Соли неорганич. к-т могут быть металлическими или аммонийными, напр. Na_2HPO_4, K_2HPO_4, $(NH_4)_2HPO_4$, NaH_2PO_4, KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$, кислые сульфаты, кислые силикаты или их смеси. Соли могут применяться в смеси с борной, кремневой или поликремневой к-той. Сма-

зочное масло может содержать детергенты, антиокислители и пр. Г. Марголина

58797 П. Производство высыхающего углеводородного масла. Джейрос, Глисон, Лири (Hydrocarbon drying oil production. Jaros Stanley E., Gleason Anthony H., Leary Robert F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2728801, 27.12.55

Смесь из 75—85 ч. бутадиена, 25—15 ч. стирола, 200—300 ч. прямогонной нефтяной фракции с т. кип. 150—200°, 10—35 ч. диоксана, 1—3 ч. мелкораздробленного металлич. Na и 10—20% изопропилового спирта (считая на Na), нагретая до т-ры 65—95°, пропускается через узкую цилиндрич. зону такой длины, чтобы время прохождения смеси было 5—30 мин.; затем смесь перемешивается в закрытом сосуде при той же т-ре до тех пор, пока не полимеризуется 65% мономеров. Поток частично полимеризованной смеси непрерывно выводится через вторую цилиндрич. зону с той же т-рой, при прохождении которой достигается полная полимеризация мономеров. М. Щекина

58798 П. Смазочная композиция. Харман, Моррис, Уотсон, Даймонд (Lubricating oil composition. Harman Denham, Morris Rupert C., Watson Forrest J., Diamond Hyman) [Shell Development Co.]. Пат. США 2725359, 29.11.55

Композиция состоит из минер. смазочного масла и 0,01—20% антиоксиданта, являющегося полифосфорорганич. соединением с общей ф-лой $(R_1O)_2$ PO—R—O—R—PO$(OR_1)_2$, где R — предельный углеводородный радикал C_1—C_{15}, а R_1 — углеводородный радикал C_1—C_{12}. Пример синтеза антиоксиданта *бис*-[2 (ди-*н*-бутилфосфоно)-этил]-эфира: к 3 молям трибутилфосфата при 160° и давл. 40 *мм* медленно добавляют 1 моль *бис*-(2-бромэтил)-эфира и смесь нагревают до прекращения выделения C_4H_9Br и затем до 156° при 5,0 *мм*. Продукт р-ции обрабатывают 1,2 н. р-ром NaOH при нагревании, промывают водой и сушат при 150° и 5 *мм*. Кислотность 0,09; т. заст. 53,5°; вязкость при 37,8° 13,31 *сст*; индекс вязкости 113. Л. Иглицина

58799 П. Смазочное масло с диспергированным в нем магнием. Рейфф (Lubricating oil containing dispersed magnesium. Reiff Orland M.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2742427, 17.04.56

Патентуется применение тонкоизмельченного Mg с размером частиц $\leqslant$ 45 μ в качестве моющей и антикоррозионной присадки к маслам для двигателей внутреннего сгорания, вводимой в кол-ве 0,1—5% по весу. Для быстрого диспергирования Mg в масле в картере двигателя тонкоизмельченный металл смешивают с расплавленным парафином и по охлаждении таблетируют. Таблетки вводят в масло через маслозаливную трубу. Для создания стойкой дисперсии могут применяться диспергаторы. При сравнительном испытании масла без присадки и с Mg-присадкой на двигателе в первом случае получен износ подшипника на 557 *мг* и чистота деталей (по 100-балльной шкале) 65, во 2-м случае 75 *мг* и 79 соответственно. Э. Левина

58800 П. Смазки на основе природных и синтетических масел. Питерсон (Schmierfette auf natürlicher und/oder synthetischer Schmierölgrundlage. Peterson Walter Howard) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 944627, 21.06.56

Смазка содержит в качестве загустителя гель или смесь гелей, в составе которых 35—65 вес.% приходится на поверхностно-активное в-во с малым содержанием воды, которые содержат также H_2S или водорастворимое органич. соединение с $\leqslant$ 6 атомами C и электрич. моментом 1,2—2,8 · 10^{18}, напр. этиленгликоль, молочную к-ту или алканоламин. П. Андреев

58801 П. Получение металлпроизводных фенолов (Preparation of basic metallic compounds of phenols) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 729376, 4.05.55

Смазочные составы содержат смазочное масло (большая часть) и 0,1—15% смеси металлалкилфенолятов и металлалкисалицилатов. Пример. Присадку получают путем р-ции смеси Na-алкилсалицилатов и Na-алкилфенолятов (алкилы содержат 14—18 атомов C) с $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$. А. Равикович

58802 П. Некорродирующее масло, содержащее активную серу. Дейтсер, Крукшанк (Non-corrosive soluble oil containing active sulfur. Deutser Alton J., Crookshank Fred T.) [Texaco Development Corp.]. Канадск. пат. 515925, 23.08.55

Патентуются эмульгирующиеся смазки, не корродирующие сталь в присутствии воды, состоящие в основном из осерненного минер. смазочного масла, содержащего слабо связанную активную серу, эмульгатора — мыла щел. металла или амина, связывающего агента — высококипящей органич. жидкости из группы, включающей алкиленгликоли, алкиленполигликоли и их сложные и простые эфиры (напр., неполного сложного эфира шестиатомного спирта и высокомолекулярных жирных к-т и их ангидридов), и антикоррозийной присадки — органич. алкиленполиамина из группы бензилалкилендиамина, салицилалалкилендиамина и алифатич. C_1 — C_3 алкиленполиамина с 3—20 атомами C в молекуле. Состав масла (в вес.%): осерненного минер. масла 50—85, минер. смазочного масла 0—35, щел. сульфоната 3—15, резината щел. металла 0—6, нафтената щел. металла 0—6, свободных нафтеновых к-т 0—0,8, монобутилового эфира этиленгликоля 0,4—1, дисалицилпропилендиамина 0,2—1 (или 0,1—2 диэтилентриамина), воды 1—4. М. Щекина

58803 П. Эмульсионная масляная композиция (Emulsiable oleaginons composition) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 738749, 19.10.55

Пригодная в качестве смазочного материала для текстильного произ-ва композиция состоит в большей части из маслянистого продукта с растворенными в нем двумя эмульгаторами (Э): растворимым в воде и нерастворимым в воде. Каждый из этих Э должен быть растворим в маслянистом продукте во всех конц-иях вплоть до применяемой в данной композиции. Пример эмульсионного текстильного масла: смесь минер. веретенного масла, моноолеата этиленгликоля и Na-соли сульфорицинолевой и олеиновой к-т. Пример эмульсионной топливной композиции: керосин, моноолеат триэтиленгликоля, натриевая соль диоктилсульфоянтарной к-ты и вода. Е. Покровская

58804 П. Смазка для пневматических инструментов. Уоссон (Lubricant for pneumatic tools, and the like. Wasson Jones I.) [Standard Oil Development Co.]. Канадск. пат. 512567, 3.05.55

Состав смазки (в вес.%): минер. масла 92,4; шерстяного жира 2,0; Ca-сульфоната 0,6; сульфированного спермацетового масла (содержание S 10—20%) 3,0; трикрезилфосфата 1,0; полибутена с мол. в. 15 000—30 000 1,0. Н. Щеголева

58805 П. Комбинированная присадка к маслам, отличающаяся свойствами депрессора и детергента. Попкин (Pour depressant-detergent additive combination. Popkin Alexander H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2762774, 11.09.56

Патентуется минер. смазочное масло с пониженной т-рой застывания и лучшими моющими свойствами. В его состав входит 0,01—0,1 вес.% полимера, снижающего точку застывания и относящегося к группе, состоящей из полимеров сложного эфира метакриловой к-ты, сополимеров сложного эфира малеиновой к-ты и винилового соединения, и сополимеров слож-

ного эфира фумаровой к-ты (I) и винилового соединения (II). I содержит 8—18 атомов C, II — 4—20 атомов C. Кроме того, в композиции содержится 0,2—5 вес.% маслорастворимого фенолята щел.-зем. металла (Ca, Ba). Весовое отношение полимерного компонента к феноляту менее 0,06 : 1,00. Фенолят обрабатывают CO_2 до его значительной абсорбции (0,5—5% от веса фенолята при т-ре 50—200°). Фенольным соединением может быть алкилфенол, алкилфенолсульфид. Фенолятом может служить Ca-цетилфенолят. Обработку проводят со смесью, содержащей, кроме того, маслорастворимый нефтяной сульфонат Ca. Композиция может также состоять из 0,01—1 вес.% полимера сложного эфира метакриловой к-ты и смеси спиртов $C_{10} — C_{18}$, полученных из гидрированного коксового масла, и 0,2—5 вес.% Ba-*трет*-октилфенилсульфида или Ca-цетилфенолята, обработанного CO_2. Весовое отношение полимера к соли 0,06 : 1.

М. Пасманик

58806 П. **Добавки к смазочным маслам. Грасль, Зимон** (Zusatze zu Schmierölen. Grassl Georg, Simon Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 935206, 17.11.55

В качестве добавки к смазочным маслам предложено применять в кол-ве 0,3—10% от веса масла в-ва с общей ф-лой $(R)(R_1)N—P(=X)(—Y)(Y_1)$, где R и R_1 — органич. остатки; X — S, Se или Te; Y — галоид, а Y_1 — галоид или S.

В. Кельцев

58807 П. **Присадки к минеральным смазочным маслам. Айрольди, Урласс, Лотхаммер** (Zusätze zu Schmiermitteln auf Mineralölbasis. Airoldi Hieronymus Frhr. v., Urlass Rudolf, Lotthammer Rolf) [Mobil Oil Akt.-Ges. in Deutschland]. Пат. ФРГ 945468, 12.07.56

В качестве присадок к минер. смазочным маслам, работающим при высоких нагрузках, предлагаются осерненные экстракты, полученные из обычных минер. масел при селективной очистке и обогащенные серой до 25%, в смеси с хлорнитробензолом, бромдинатробензолом, β-динитрофенолом или нитробензолом.

Б. Энглин

58808 П. **Стабилизация масел** (Stabilization of oils) [Chemische Werke Albert]. Англ. пат. 736606, 14.09.55

Жирные или минер. масла, подвергнувшиеся окислению, стабилизируют блокированием перекисей взаимодействием их с алкоголятами (A) ди- и поливалентных металлов, напр. Fe, Al, Ti, особенно бутилатами и гексанолатами этих металлов и этилатом Al. A могут быть стабилизированы смешением или взаимодействием с таутомерными соединениями, напр. эфирами ацетоуксусной и малоновой к-т, формилацетоном и формилацетофеноном. A можно растворять в органич. р-рителях; они добавляются к холодному или нагретому маслу. Твердые продукты р-ции удаляются фильтрацией или центрифугированием, а образующиеся алкоголи — отгонкой. Масло после обработки промывают водой.

З. Саблина

58809 П. **Присадки к смазочным маслам. Дитрих, Веттер, Мертенс** (Zusätze für Schmiermittel. Dietrich Wilhelm, Wetter Fritz, Mertens Hans-Joachim) [Chemische Werke Hüls — A.-G.]. Пат. ФРГ 933048, 15.09.55

К минер. маслу с E_{50} = 18—20° добавляют (в %): дисульфида ксантогеновой к-ты, содержащей 1,29% S, 3,0; 6-бром-2,4-динитрофенола 0,15; моноoктилового эфира полипропиленгликоля с мол. в. 1050 0,75; диглицеринмоноолета 0,5; дибензилсульфида, содержащего 1,17% S, 4,5; 2,4-динитрофенола 0,15; моноэтилгексилового эфира полипропиленгликоля с мол. в. 1250 0,75; диглицеринмоноолета 0,5.

Б. Энглин

58810 Д. **Способ предотвращения или замедления окисления легко окисляемых органических веществ** (Verfahren zur Verhinderung bzw. Verzögerung der Oxydation leicht oxydierbarer organischer Stoffe) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 923487, 14.02.55

К легко окисляемым органич. в-вам добавляют в кол-ве 0,2—0,4 вес.% антиоксидант, представляющий собой продукт конденсации арилсульфонилгалогенидов и азотсодержащих гетероциклич. соединений и имеющий общую ф-лу (I), где $R_1 — R_5$ — атомы H или алкильные радикалы, присоединенные к кольцу, а X — атом галоида или OR или SR, где R — остаток углеводорода. Лучший антиоксидант получен при конденсации пиридина или хинолина с бензолсульфонилхлоридом. Продукты конденсации можно добавлять к алкил-Pb.

Л. Иглицина

58811 П. **Монотиоцианат нефтяного парафина. Отто** (Parafin wax monothiocyanate. Otto Ferdinand P.) [Socony-Vacuum Oil Co. Inc.]. Пат. США 2680759, 8.06.54

При хлорировании парафина отделяют фракцию монохлорида, обрабатывают ее неорганич. солью HSCN и получают присадку к маслу, употребляемую в качестве ингибитора окисления и коррозии при смазке подшипников (из твердых сплавов). Пример. 400 *г* монохлорида парафина, содержащего 10,5% Cl, 135 *г* тиоцианата аммония, 350 *мл* сивушного масла и 350 *мл* *н*-C_4H_7OH, перемешивают и нагревают с обратным холодильником в течение 20 час. при 130°. Образующийся NH_4Cl отфильтровывают, а из фильтрата при 150° и пониженном давлении отгоняют р-рители. Полученный осадок охлаждают до комнатной т-ры. Непрореагировавший тиоцианат аммония отфильтровывают и получают сравнительно чистый монотиоцианат парафина — легкое масло оранжевого цвета, содержащее (%): 7,58 S, 3,2 N и 0,53 Cl.

А. Нагаткина

58812 П. **Изоляционное масло для кабелей. Бринкман, Лутер** (Production of electric cables. Brinkmann K., Luther H.). Англ. пат. 732900, 29.06.55

Продукт алкилирования ароматич. углеводородов с мол. в. > 500, очищенный отбеливающей землей (ОЗ), SiO_2 или Al_2O_3 при т-ре ⩾ 20°. Пример. Алкилат (вязкость при 50° 1200 *сст*; мол. в. > 500) от алкилирования C_6H_6 или $C_{10}H_8$ олефинами или хлорированным парафином в присутствии $AlCl_3$ после отгонки фракции $C_{12} — C_{18}$ в боковой цепи нагревают с ОЗ.

Б. Энглин

58813 П. **Смазочные составы с циклогексилбензидиновыми производными** (Cyclohexyl benzidine compounds and mineral oil compositions containing same) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат., 731323, 8.06.55

К минер. смазочному маслу добавляют 0,1—0,5 вес.% N,N′-дициклогексил-3,3′-диалкилбензидина. Рекомендуется также добавление эфиров первичных алифатич. спиртов и фосфиновой к-ты, содержащей ароматич. радикалы. Пример добавок: N,N′-дициклогексил-3,3′-диметилбензидин и соответственно 3,3′-диэтилоксибензидин, а также бутиловый эфир *бис*-(*п*-хлорфенил)-фосфиновой к-ты.

Н. Кельцев

58814 П. **Способ получения кабельных изоляционных масел. Бринкман, Лутер** (Verfahren zur Gewinnung von Kabelisolierölen. Brinkmann Karl, Luther Horst). Пат. ФРГ 922848, 27.01.55

В качестве кабельных масел, обладающих улучшенными свойствами, предлагается использовать отходы процесса алкилирования C_6H_6, имеющие вязкость ∼ 1200 *сст* при 50° и мол. в. > 500, предварительно обработанные при обычной или повышенной т-ре та-

кими адсорбентами, как отбеливающая земля, силикагель или Al_2O_3. Обработка производится в присутствии р-рителя, напр. углеводородной фракции, выкипающей при 50—120°. Указанные отходы, обработанные отбеливающей землей в кол-ве ~10% при т-ре > 80°, после фильтрации характеризуются величиной диэлектрич. потерь в области обычных т-р $<5 \cdot 10^{-4}$.

Б. Энглин

58815 П. Смазка. Дитрих, Веттер, Мертенс (Schmiermittel. Dietrich Wilhelm, Wetter Fritz, Mertens Hans-Joachim) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 923318, 10.02.55

Производные полиалкиленгликолькcантогеновой к-ты с общей ф-лой $R_1—X(—CHR—CHR—O—)_m—C(=S)—S—(—CHR—CHR—O—)_n—R_2$, где R_1 и R_2 — органич. радикалы; R — алкил, арил или H; X — S или O и *m* и *n* — целые числа; применяют в качестве масел или присадок к ним.

Б. Энглин

58816 П. Сложные эфиры, содержащие винилоксиалкоксигруппу (Esters of vinyloxyalkoxycontaining alcohols and monocarboxylic acids and a process of producing same) [Rohm & Haas]. Англ. пат. 736397, 7.09.55

Эфиры с общей ф-лой $CH_2=CHO(AO)_mCOR$, где R — радикал, содержащий < 17 атомов C, A — группа C_nH_{2n}, где *n* — число от 2 до 14, а *m* — число от 1 до 6, подвергаются полимеризации или сополимеризации с ненасыщ. соединениями, которые полимеризуются в присутствии кислого катализатора и образуют гетерополимеры с α- и β-непредельными ангидридами к-т, напр. малеиновой. Продукты полимеризации в присутствии BF_3, напр. винилоксиэтиллаурата и винил-*н*-бутилового эфира, при добавлении к смазочному маслу в кол-ве 0,25—0,5% являются депрессорами или присадками, улучшающими индекс вязкости масла.

Е. Покровская

58817 П. Смазка на основе полимеров тетрафторэтилена (Lubricating tetrafluoroethylene polymers) [Du Pont de Nemours and Co., E. I.]. Англ. пат., 732100, 15.06.55

100 *г* полимера тетрафторэтилена перемешивают с 7—45 *мл* органич. жидкости. Полученную смесь подвергают воздействию давления (по крайней мере 3,5 *ат*) до тех пор, пока смазка не станет однородной. Рекомендуется применять р-р полиизобутилена в углеводородном р-рителе типа лигроина или в жидком петролатуме с использованием пигмента, напр. желтого хрома.

Р. Ошер

58818 П. Консистентные смазки на основе синтетического смазочного масла. Котл, Янг, Моруэй (Synthetic oil base lubricating grease compositions. Cottle Delmer L., Young David M., Morway Arnold J.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2746924, 22.05.56

Смазка состоит из формаля (Ф), загущенного металлич. мылом, преимущественно высокомолекулярной жирной к-ты (напр., насыщенной) и щел. металла. Ф $(RO)_2CH_2$, где R — радикал спирта с 8—20 атомами C и сильно разветвленной цепью, получаемого, напр., путем оксо-процесса из олефина, CO и H_2. Вместо Ф для изготовления смазки можно брать смесь Ф и комплексного эфира, приготавливаемого путем р-ции 2 молей полуэфира 2-этилгексанола и адипиновой к-ты с 1 молем тетраэтиленгликоля. Пример. (%) 7,5 Li-стеарата и 7,5 Li-оксистеарата диспергируют на холоду в 84,5 Ф спирта C_{10} из оксо-процесса, смесь нагревают при перемешивании до 204°, добавляют 0,5 фентиазина (ингибитор), смазку охлаждают и гомогенизируют; пенетрация при 25° без перемешивания — 280, после 60 перемешиваний 300 и после 100 000 перемешиваний 360; т-ра каплепадения 185°, смазка не растворима в кипящей воде.

А. Равикович

58819 П. Консистентная смазка и способ ее приготовления. Вуде, Боллингер (Schmierfett und Verfahren zu sieiner Herstellung. Woods Harold Albert, Bollinger Loren Charles) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 941634, 12.04.56

В состав предложенной смазки входит в кол-ве 5—45% минер. масло с содержанием < 10% ароматич. углеводородов, обладающее вязкостью при 37,7° 270—2400 *сст* и индексом вязкости > 60, и в кол-ве 55—95% жидкий полисилоксан, напр., диметилполисилоксан с вязкостью при 37,7° 9—570 *сст*. Смазка может быть загущена добавкой в кол-ве 2—40% Na, K или Ca солей органич. к-т, а также содержать присадки и полициклич. спирты. Пример состава смазок (в %): I. Na-мыла к-т пчелиного воска 10; Na-бензоата 3; цетилового спирта 3; жидкого диметилсиликона 74; брайтстока 10. II. Жидкого диметилсиликона 69,0; брайтстока 12,0; Na-мыла к-т пчелиного воска 11,0; Na-бензоата 3,0; фенил-α-нафтиламина 0,5; продукта р-ции скипидара с P_2S_2 1,0; Zn-соли дибутилдитиокарбаминовой к-ты 0,5; спиртов шерстяного жира 3,0.

Е. Покровская

58820 П. Смазки. Ноулс, Эккерт, Пурьир (Lubicant containing soap of phosphated hydroxy fatty acid of glyceride. Knowles Edwin C., Eckert George W., Puryear Oney P.) [Texaco Development Corp.]. Канадск. пат. 509334, 18.01.55

Для приготовления консистентных смазок предлагается загущать жидкие смазочные масла добавлением 5—45 вес.% солей фосфорсодержащих жирных к-т, оксикислот или глицеридов этих к-т, напр. фосфатированного касторового масла с ф-лой $(CH_3(CH_2)_5CHRCH_2-CH=CH(CH_2)_7COOM$, где $R — PO_2(OM)_2$, а M — щел. металл.

В. Синицын

58821 П. Получение консистентных смазок из органофильных бентонитов. Эриксон (Organophilic bentonite and greases produced therefrom. Erickson John G.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2767176, 16.10.56

В качестве консистентных смазок предлагается продукт взаимодействия бентонита с полимером, содержащим 2—5 остатков четвертичного аммониевого соединения (I), и четвертичным N-замещенным аммониевым соединением с 2 алкильными группами, каждая из которых содержит 8—22 атома C (II). I является продуктом взаимодействия третичных моно- или диаминов с атомами N в цикле, а замещающие алкильные радикалы содержат 1—22 атома C и дигалоидзамещ. соединения, в котором атомы галоида разделены алкиленовой группой с 2—6 атомами C или полиоксиалкиленовой группой, состоящей из 2—6 повторяющихся группировок атомов, каждая из которых содержит 2—6 атомов C. Атом N, входящий в II, или входит в гетероцикл или имеет еще 2 замещающих алкила с 1—4 атомами C. Кол-во I берется в эквивалентном соотношении < 1 : 10 II, но достаточном для загустевания конечного продукта; общее кол-во I и II должно быть таким, чтобы все металлич. катионы бентонита могли быть замещены катионами I и II. Пример. Р-р 0,156 ч. $(C_2H_5)_3Cl^-N^+CH_2CH_2OCH_2CH_2-OCH_2CH_2N^+Cl^-(C_2H_5)_3$ (полученного из триэтиламина и тригликольдихлорида) в воде был прибавлен к 2000 ч. 1%-ной водн. суспензии бентонита, к которой затем было прибавлено 11,0 ч. хлористого диметилдиоктадециламмония и изопропиловом спирте. Образовавшийся осадок был отфильтрован и высушен. При измельчении смеси полученного продукта с тяжелым минер. маслом с содержанием 10% твердых частиц была получена консистентная смазка с густотой 400 ед.; густота аналогичной смазки без бентонитового комплекса 125.

С. Светов

58822 П. Комплексы из бентонита, полиамина и четвертичных аммониевых соединений. Эриксон (Complexes of bentonite, polyamine and monoquaternary ammonium compounds. Erickson John G.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2767177, 16.10.56

В качестве консистентных смазок предлагается продукт, получаемый по способу, предусматриваемому пат. США 2767177, отличающийся от вышеуказанного лишь тем, что в нем вместо полимера, содержащего 2—5 остатков четвертичного аммониевого соединения, применяется полиамин, основные свойства которого достаточны для образования солей CH_3COOH, являющейся продуктом р-ции NH_3, или алкиламина с дигалоидозамещ. соединением. С. Светов

58823 П. Композиции гидравлических жидкостей. Баркер (Hydraulic fluid compositions. Barker George E.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2755251, 17.07.56

Предлагаются следующие композиции гидравлич. жидкостей: 1. От 10 до 35% продуктов конденсации полиоксипропилена с димеризованной ненасыщ. жирной к-той (напр., димеризованной линолевой), содержащих от 20 до 35 оксипропиленовых групп на 1 моль; от 65 до 90% смеси р-рителей, содержащих на 1 часть низших алифатич. гликолей от 2 до 4 частей низших алкилэфиров низших алифатич. гликолей. 2. (в %) 15 полиоксипропиленового эфира димера линолевой к-ты, который содержит 25 оксипропиленового эфира димера линолевой к-ты, содержащего 25 оксипропиленовых групп на 1 моль (1); 12 диэтиленгликоля; 8 гексиленгликоля; 65 бутилового эфира этиленгликоля; 3. (в %) 25(1), 15 пропиленгликоля; 60 этилового эфира этиленгликоля. Пример. 250 *г* 20-оксипропиленового эфира димера линолевой к-ты растворяются в 750 *г* р-рителя, состоящего из 2-ч. бутилового эфира этиленгликоля и 1 ч. диэтиленгликоля. Светлый р-р имеет вязкость 6,7 *сст* при 54,5° и 1170 *сст* при —40°. Б. Энглин

58824 П. Присадки к гидростатическим гидравлическим жидкостям (Zusätze zu hydrostatischen hydraulischen Flüssigkeiten) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning, Alfred Teves Maschinen- und Armaturenfabrik K. G.]. Пат. ФРГ 1007459, 24.10.57

Как присадки к гидростатич. гидравлич. жидкостям (ГЖ) на основе безводн. многоатомных спиртов или эфироспиртов применяют не содержащие галоидов эфиры (Э) полигликолей или тиополигликолей и фосфорных или тиофосфорных к-т. Э должны иметь pH 7—9; вес.% Э в ГЖ 0,5—5. Добавка Э в ГЖ повышает смазочную способность и не ухудшает низкотемпературные свойства ГЖ. Вместе с Э в ГЖ можно добавлять эфиры борной к-ты, другие известные присадки для повышения смазочной способности и как ингибиторы ржавления неорганич. и (или) органич. соединения с буферным действием. Пример. Базовая ГЖ составлена из (вес. ч.) 43 смеси монобутиловых эфиров диэтилен- и триэтиленгликоля ($\sim$2:1), 6 смеси моноэтиловых эфиров диэтилен- и триэтиленгликоля (2:1), 17 диэтиленгликоля, 34 триэтиленгликоля и 0,3 Na-меркаптобенатиазола; в виде присадки добавлено 3 пентаэтиленгликоль-*втор*-фосфата, к которому предварительно был добавлен триэтаноламин до pH $\sim$ 8,5 при определении в водн. р-ре 1 : 9, т-ра застывания полученной ГЖ —75°. Приведены данные испытания на четырехшариковой машине трения ряда ГЖ, показывающие, что добавка в ГЖ эфиров значительно повышает максим. нагрузку до задира. А. Равикович

58825 П. Гидравлические жидкости. Фридрих, Краускенхар (Hydraulische Flüssigkeiten. Friedrich Hilde, Krauspenhaar Erich) [Anorgana G. m. b. H., Alfred Teves Maschcnen- und Armaturenfabrik Kommandit-Ges.]. Пат. ФРГ 939045, 16.02.56

Для улучшения смазочных свойств гидравлич. жидкостей на основе гликолей предложено добавлять к ним в кол-ве 5—15% эфиров борной к-ты и одно- или полиатомных алифатич. спиртов, алканоламинов или тиополигликолей, напр. эфиры борной к-ты и триэтаноламина, глицерина, 1,3-бутиленгликоля и др. В. Щеголев

58826 П. Смазочный состав для обработки металла. Енсе, Дейвис (Schmiermittel für die Metallbearbeitung. Iense Willem Frederik, Davies Cyril Brynmor) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 918351, 23.09.54

На 100 *г* минер. масла добавляют 1—100 ч. полимера винил- или винилиденхлорида или их сополимера с различными ненасыщ. соединениями. Н. Щеголев

58827 П. Смазка для холодного волочения проволоки и подобных процессов. Кархарт (Cold working lubricant for wire and the like. Carhart Richard L.) [United States Steel Corp.]. Пат. США, 2736699, 28.02.56

Предложены смазки на основе мыла и солей Fe и Ca. Пример состава (в %): $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ или $Fe(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 50; Ca-стеарата 21,5; CaO 11; $CaCO_3$ 17,5. К. Калайтан

58828 П. Смазочные композиции для волочения металлов (Lubricating compositions for use in drawing metals) [Esso Research & Engineering Co.]. Англ. пат. 736596, 14.09.35

Смазочная композиция состоит из минер. или синтетич. масла или смазки, содержащей щел. мыло одного или нескольких продуктов животного происхождения, напр. жирных к-т из говяжьего сала или китового жира (20—55%), растворимого масла и одного или нескольких эмульгаторов (напр., сульфоната или нафтената Na). В композицию могут быть добавлены различные присадки. Е. Покровская

58829 П. Спрессованный смазочный порошок. Уэбб (Lubricating powder pressed compacts. Webb G. W.) [Isthmian Metals Inc.]. Канадск. пат. 51275, 10.05.55

Металлические шарики погружают в 10%-ный р-р мыла в воде и затем сушат при 65° до получения на поверхности шариков сухой пленки мыла. Высушенные шарики помещают затем в контейнер, где они работают до износа пленки. Л. Андреев

58830 П. Определение воды в потоке сырой нефти. Уитт (Detection of water in crude oil flow. Witte Leendert de) [Continental Oil Co.]. Пат. США 2752562, 26.06.56

Метод основан на создании временно стабильной эмульсии (Э) воды в нефти или нефти в воде и измерения электрич. сопротивления, изменяющегося в зависимости от состава. Аппарат состоит из трубки с центробежным насосом и мотором. При быстром движении потока нефти насос не нужен. Выше расположен резервуар с эмульгатором и приспособлением для его впрыска. В трубе находится мешалка для смешения эмульсии, а над ней — электроды, присоединенные к измерительному прибору, для определения диэлектрич. константы потока в каждый данный момент. Измерения в скважине производят на различных уровнях. В местах поступления воды диэлектрич. константа изменяется. При создании Э воды в нефти в качестве эмульгаторов применяют сложные эфиры жирных к-т и низших многовалентных спиртов (моноолеат и моностеарат диэтиленгликоля) галоидоаммониевые четвертичные соединения и др., при создании Э нефть в воде — алифатич. сульфонаты, сложные

эфиры серной к-ты и спиртов с длинной цепью, первичные, вторичные и третичные аминосоединения и аминомыла. М. Пасманик

58831 П. **Методы и средства для определения загрязнения смазочных масел. Куинтон** (Methods and means for inducating contamination of lubricating oil. Quinton Wavne E.) [Sichard W. Wells, Ole Bardahl]. Пат. США 2752566, 26.06.56

Определение загрязнения смазочного масла основано на изменении его электропроводности, вызываемом присутствием суспендированных твердых частиц (смолы, пыли, металла) или хим. продуктами, образовавшимися вследствие окисления или других хим. р-ций. Аппарат состоит из 3 горизонтально расположенных электродов (Э), из которых 2-й неподвижен, 1-й и 3-й могут быть установлены на желаемом расстоянии. Для определения присутствия твердых частиц расстояние между Э устанавливается в 0,05 *мм*, для жидких хим. продуктов 0,5 *мм*. Э покрывают тонкой сплошной пленкой масла и определяют сначала присутствие жидких продуктов, а затем сдвигают (избыточное масло выливается) и в той же пробе определяют присутствие твердых частиц. Неподвижный Э находится посередине, верхний служит для определения присутствия хим. продуктов, нижний — твердых частиц. Потенциалы, применяемые в обоих случаях, относятся, как 10 000 : 1. М. Пасманик

См. также: Происхождение нефти и газов 57084, 57086—57090. Хим. переработка нефти 58290, 58291, 58297. Газообразное и жидкое горючее 58146, 58187, 58188, 58288, 58289; горение газов и нефти 56756, 56787. Ядерное горючее 57914—57918. Практикум по химии нефти 57526

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

58832. **Новейшие исследования в области строения лигнина. Энквист** (Den senaste utvecklingen av forskningen rörande ligninets struktur. Enkvist Terje), Tekn. kem. aikakauslehti, 1957, 14, № 19, 490—492 (шведск.; рез. англ.)

Обзор литературы за последние годы (1953—1957). Библ. 20 назв. Ю. Ч.

58833. **Исследование связей между лигнином и другими компонентами древесины, в частности осиновой** (*Populus tremula*). **Аалтио** (Investigations on the mode of combination of lignin in wood, with special reference to aspen (populus tremula) wood. Aaltio Erkki. Suomalaisen tiedeakat. toimituks., 1958, Sar., AII, № 88, 58 pp., ill.) (англ.)

Измельченную в муку древесину (Д) осины после экстрагирования ацетоном экстрагировали смесью бутанола и воды при 158° 4 часа и анализировали экстрат и нерастворимый остаток. Показано, что Д осины частично состоит из гомог. лигноуронового комплекса (ЛК). Более легко растворимая часть ЛК (с отношением лигнин : пентозаны (Л : П) $\sim$ 0,75) происходит из срединной пластинки, более трудно растворимая часть ЛК (с отношением Л : П $\sim$ 0,55) составляет основную стенку волокна. Целлюлоза, по-видимому, связана с вторым ЛК. Некоторая часть лигнина ЛК находится в свободном состоянии в срединной пластинке. Углеводный компонент ЛК содержит гомог. пентозан-уронид с отношением пентозаны: уроновые к-ты $\sim$7. Фракции лигнина (Л) указанных ЛК структурно различны. Л легко растворимого ЛК содержит CH_3O-группы $\sim$20—21%, трудно растворимого ЛК $\sim$15%. $^3/_4$ от кол-ва углеводов первой водн. фракции состояли из полисахаридов, дающих при гидролизе *d*-ксилозу и 4-O-метилглюкуронозидоксилозу. В гидролизатах водн. фракций, кроме указанных выше сахаров, качественно обнаружены *d*-галактоза, *d*-галактуроновая к-та, *l*-арабиноза и следы *d*-маннозы и *l*-рамнозы. Подтверждено существование эфирных связей между цепями кислого ксилана и лигнина. Из резюме автора

58834. **Изучение длины цепей ксилана. Асаока, Сато** (Studies on chainlength of xylan. Asaoka Hiroshi, Sato Jiro), Сипа гикёси, J. Japan Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 10, 604—609 (японск.; рез. англ.)

Длина цепей ксилана (К), извлеченного из бука, исследована с помощью определения вязкости (В) Cu-аммиачных р-ров. При конц-ии К > 5 *г/л* В Cu-аммиачных р-ров не меняется с градиентами скорости (время истечения 3 *мл* воды 10, 84,4 и 314 сек.) и с составом р-ра (24 *г* Cu, 160 *г* NH_3 и 10,6 Cu, 204 *г* NH_3), но при конц-иях К < 5 *г/л* наблюдаются значительные изменения В, поэтому В следует определять при конц-иях К 5—10 *г/л*. К легко гидролизуется горячей разб. HCl, но весьма устойчив к окислению в холодной конц. щелочи. Однородность длины цепей К увеличивается при гидролизе. Условия диспергирования К в к-те в начальной стадии гидролиза могут значительно изменять выходы, длину цепей и полимолекулярность гидролизованного К. Определена длина цепей неустойчивого К: экстрагированного из бука — степень полимеризации 100—150, из небеленой буковой сульфитной целлюлозы 50, из беленой 23. В 3 сериях опытов К с длиной цепей 60 и 20 прибавляли в кол-ве 0,7 и 2,1% к щел. целлюлозе после вызревания (исходный материал: 91,7% α-, 4,6% β-целлюлозы, относительная В 4,8, пентозанов 1,73%) перед ксантогенированием, в каждой серии определены и сопоставлены В, числа Хоттенрота и прозрачности вискозы. К с длинными цепями значительно больше влияет на свойства вискозы, чем с короткими. Ю. Вендельштейн

58835. **Возможность комплексного использования лесосечных отходов лиственницы сибирской. Миронова Т. Н.**, Научн. докл. высш. школы. Лесоинж. дело, 1958, № 1, 169—171

Из веток и хвои лиственницы выделены отгонкой с паром эфирные масла в кол-ве 0,2—0,4% (к весу абс. сухого в-ва) и экстракцией горячей водой камеди в кол-ве 3,0—4,87%. Из остатков после перегонки и экстрагирования выделено 17—20% целлюлозы. Эфирное масло светлого или желтого цвета, с запахом лиственницы, d_{20}^{20} 0,885, $n^{20}D$ 1,5728, кислотное число 4,5—5,3, эфирное число 72,6, растворимость в 95%-ном спирте 1 : 1. Камеди окрашены в коричневый цвет, с водой дают колл. р-ры, обладающие клейкостью. Полученная варкой сульфатным методом при 170° 2 часа целлюлоза имела жесткость 6,5 ед. по шкале Тинга. Ю. Чельцова

58836. **Усовершенствованные способы подсочки для получения живицы в лесной промышленности Юга (США). Клементс** (Southern lumber industry profiting from modern gum naval stores extraction methods. Clements Ralph W.), South. Lumberman, 1957, 195, № 2441, 113—114 (англ.)

Описан способ подсочки, являющийся экономически более выгодным и менее трудоемким, по которому получают больший выход живицы при меньшем кол-ве потерь. Подсочка по данному методу не вредит последующему использованию древесины. А. Сафьян

58837. **Влияние предварительной обработки древесных материалов разнообразными консервирующими веществами на последующее склеивание. Норткотт** (How to glue pre-treated laminating stock.

Northcott P. L.), Canad. Woodworker, 1957, 57, № 11, 47—49 (англ.)

Обзор. Библ. 58 назв. Е. Г.

58838. **Испытание консервантов древесины. Румпф** (Die Prüfung dem Holzschutzmittel. Rumpf K.); Schlägel und Eisen, 1958, № 3, 153—154 (нем.)

Кратко описаны существующие методы испытания ингибирующего по отношению к древесным грибам действия различных консервирующих в-в, методы исследования на поражение грибами, на глубину проникания и степень выщелачивания консервантов, на горючесть пропитанной древесины и образование дыма. Ю. Ч.

58839. **Защита бревен от морских древоточцев. Трасселл** (Protection of saw-logs against marine borers. Trussell P. C.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1958, 11, № 2, 38 (англ.)

Сплавляемые морем бревна опрыскивают р-ром арсенита Na. Установки для опрыскивания монтируют непосредственно на плотах. Э. Тукачинская

58840 П. **Сульфобензиллигнины. Скарт** (Sulfobenzyl lignins. Scarth Virgil) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2775580, 25.12.56

Патентуются новые соединения общей ф-лы $R^4[R(OH)_{2-m}(OC(R^1)(R^2)C_6H_4SO_3R^3)_m]_nR^5$ (I) (где R — остаток лигнина (Л), R^1 и R^2 — H или алкил, при этом группировка R^1CR^2 содержит не более 4 атомов C, R^3 — H, NH_4 щел. или щел.-зем. металл; R^4 и R^5 — концевые группы молекулы Л, *m* — средняя степень замещения, *n* — число единиц на 1 моль Л), в частности соединения ф-лы I, где R^1 и R^2 — H, R^3 — H; R^1 и R^2 — H; R^3 — Na, R^1 — H; R^2 — CH_3, R^3 — Na; R^1 — H, R^2 — C_2H_5, R^3 — Na; R^1 и R^2 — CH_3, R^3 — Na; R^1 — CH_3, R^2 — C_2H_5, R^3 — Na, а также способ получения соединений ф-лы I р-цией Л в щел. водн. или спирт. р-ре с соединением ф-лы α-R^6—$C(R^1)(R^2)C_6H_4SO_3R^3$ (где R^6 — галоид, напр. Cl или Br; R^1, R^2 и R^3 — значения ф-лы I), напр. с α-галоидбензилсульфонатом, в частности с α-хлорбензилсульфонатом Na (II) или α-бромбензилсульфонатом. Патентуемые соединения Л уменьшают потерю воды в суспензиях гидравлич. цемента, увеличивают время его затвердевания, а также уменьшают потерю воды и повышают прочность геля буровых р-ров. Пример. 100 ч. соснового Л суспендируют в 500 ч. воды, прибавляют р-р 150 ч. NaOH в 250 ч. воды, размешивают при 55—65° до растворения, прибавляют 75 ч. II, размешивают 1 час., охлаждают до 50°, фильтруют, промывают 250 ч. воды и концентрируют 16 час. при 50°. Конц. р-р выливают в 5 объемов стандартного денатурированного спирта (ДС), декантируют, остаток (черная смола) растворяют в воде, выливают в 5 объемов смеси ДС и ацетона (50 : 50), декантируют, осадок растворяют в объеме CH_3OH, равном 8-кратному объему воды, взятой для суспензии соснового Л, к р-ру прибавляют равный объем ДС, выпаривают досуха при 60°, остаток несколько раз экстрагируют абс. спиртом и фильтруют, получая черный порошок, который промывают абс. спиртом и эфиром, сушат в вакууме и получают 289,5 ч. в-ва, проба которого высушена над P_2O_5 при 100°. Анализ: Na 22%, хлорида 1,58%, Na_2CO_3 37,8%, S 3,56%, т. е. 59,6%-ный Na-бензилсульфонат-Л со степенью замещения 1, 2 сульфобензильной группы и 0,9 Na на 1 ед. Л. Подобно первому примеру, но с применением р-ра NaOH в CH_3OH, получено из 100 ч. соснового Л 122,5 ч. продукта, содержащего (по анализу) 69,2% Na-бензилсульфоната-Л с 1,5-сульфобензильной группой и 0,4 Na на 1 ед. Л. Ю. Вендельштейн

58841 П. **Фракционирование таллового масла. Фриман, Глойер** (Fractionation of Tall Oil. Freeman Stephen E., Gloyer Stewart W.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Канадск. пат. 501497, 13.04.54.

Для выявления смоляных к-т (СК) из таллового масла (ТМ), содержащего, кроме того, жирные к-ты (ЖК), нагревают ТМ в присутствии минер. к-ты с одноосновным C_1 — C_5 спиртом, содержащим только C, H и O, до момента, когда ЖК оказываются проэтерифицированы полностью, а СК — лишь незначительно. Минер. к-ту отмывают водой и обрабатывают продукт р-ции смесью керосина с не смешивающимся с ним полярным водн. р-рителем, напр. фурфуролом, содержащим 1—15% воды. Керосиновый слой содержит сложные эфиры ЖК и небольшое кол-во СК; фурфурольный слой содержит СК с примесью сложных эфиров ЖК. Соли разделяют, испаряют фурфурол и выделяют СК. Б. М.

58842 П. **Ректификационная колонна для разгонки ацетона-сырца, содержащего растворенные газы. Мора** (Rektifizierturm zum Rektifizieren gashaltigen Rohacetons sowie anderer Flüssigkeiten. Mora Fernando Mario). Пат. ФРГ 960267, 21.03.57

Конструкция колонны для ректификации ацетона-сырца, содержащего растворенные газы, отличается тем, что в ней одновременно происходит последовательная обработка жидкого ацетона двумя различными реагентами, напр. щелочью, а затем минер. к-той. Колонна состоит из двух частей, разделенных дополнительным испарителем, конструкция которого обеспечивает отсутствие контакта между указанными выше реагентами. Потери тепла при такой конструкции меньше, чем в установке из двух отдельных колонн. Высота колонны также меньше суммарной высоты двух отдельных колонн. Колонна такой системы может быть использована во всех случаях, когда разгоняемая жидкость подвергается обработке различными реагентами. Н. Дабагов

58843 П. **Композиции для консервирования древесины** (Composition for the preservation of timber) [Hickson's Timber Impregnation]. Англ. пат. 689200, 25.03.53

Композиция содержит в качестве активного начала ариларсоновые к-ты с общей ф-лой: $RAsO(OH)_2$ (I), а также соединения, обладающие или не обладающие консервирующим древесину действием: NH_4- или M-соли (M — щел. металл) хромовой и двухромовой к-т, NH_4F- или MF и NH_4- или щел. соли моно-, ди- или триарсоновых к-т. В I R может быть фенильным или метилфенильным радикалом, содержащим в ядре NO_2-группу и один или несколько Cl-атомов, а также замещ. или незамещ. нафтильным радикалом. Примеры: I нафтил-, *о*-хлорфенил-, *о*-нитрофенил- и 2,5-дихлорфениларсоновые к-ты. Содержание I в составе 3 = 12,5%, остальные ингредиенты содержатся в таком кол-ве, чтобы 2%-ный водн. р-р препарата при 15,5° имел pH 6,5—8,0. Пример состава: Na_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$, NaF, Na_2HAsO_4 и 2,5-дихлорфениларсоновая к-та в соотношении 37,5 : 25 : 25 : 12,5. Ю. Б.

58844 П. **Способ предохранения древесины от гнили. Цубои Такасати.** Японск. пат. 2298, 5.04.55

Патентуется способ предохранительной обработки древесины (Д) с помощью легко проникающего в Д хим. состава. С этой целью в Д вводят смешанный р-р $CuSO_4$ и пентахлорфенолята щел. металлов совместно с катионным поверхностно-активным в-вом. Пример. в 100 *л* воды растворяют 1,25 *кг* $CuSO_4$; в 100 *л* воды растворяют 1,5 *кг* пентахлорфенол Na, вводят 1 *л* 30%-ного водн. р-ра олеилметилпипиридинхлорида. Р-ры можно вводить в Д последовательно или в смешанном виде. А. Фрадкин

58845 П. **Способ фиксации смеси солей в древесине тепловой обработкой пропитанной растворами солей**

древесины. **Ионас** (Verfahren zur Eixierung von Salzgemischen im Holz durch Wärmebehandlung des mit den Salzlösungen getränkten Holzes. Jonas Gerd-Zeno) [G. A. Pfleiderer, Säge- und Imprägnierwerk]. Пат. ФРГ 1003422, 1.08.57

Для быстрой и надежной фиксации в древесине (Д) смеси растворимых в воде солей хромовой, плавиковой и мышьяковой к-т Д предварительно подсушивают до возможно более низкой влажности и обрабатывают горячим водяным паром после пропитки р-рами консервирующих в-в. Сравнительно с обычным способом выдерживания пропитанной древесины в плотных штабелях в течение многих недель указанная обработка способствует быстрой фиксации указанных солей (в течение нескольких часов) вследствие хим. связывания солей лигнином и предотвращает опасность кристаллизации солей, наблюдаемой при длительном хранении древесины после пропитки. Ю. Вендельштейн

58846 П. Способ повышения токсичности и увеличения фиксирования пропитывающих средств при пропитке древесины. Новаковский, Фольта, Пеичка (Sposób zwiększania toksyczności i odporności na wymywanie środków impregnacyjnych, zwłaszcza do drewna. Nowakowski Antoni, Folta Zbigniew, Pieczka Stefania). Польск. пат. 36946, 1.02.56

Рекомендуется добавление к любому известному пропитывающему в-ву (ПВ) смеси двух компонентов: типа красителя и типа дубителя. Эти в-ва, взятые в незначительных, почти молекулярных кол-вах по отношению к ПВ, способствуют связыванию ПВ и удержанию его волокном. Таким образом, может быть увеличена токсичность солей Fe, Mn, Zn и др. Дополнительное значение способа заключается в возможности использования для указанной цели отходом произ-ва красителей и дубителей. Е. Гурвич

58847 П. Приготовление растворимого в воде вещества для предохранения древесины от воздействия микроорганизмов. Енэкава Хидэо. Японск. пат. 2395, 11.04.55

0,7 ч. пента-хлорфенолята Na растворяют в 50 ч. воды, отдельно растворяют 0,7 ч. $CuSO_4$ и 0,15 ч. $K_2Cr_2O_7$ в 50 ч. воды, сливают р-ры вместе, выделяется фиолетово-красный осадок пента-холрфенолята Cu, пропускают NH_3 до полного исчезновения осадка. В результате р-ции получают комплексную соль, хорошо растворимую в воде. Приготовленный водн. р-р соли вводят в древесину, на которой после высушивания образуется тонкая пленка. Патентуемое в-во по свойствам и эффективности превосходит креозотовое масло. А. Фрадкин

58848 П. Способ пропитки дерева инсектицидом и получаемый продукт. Шуленбург (Process for impregnating wood with an insecticide and the resultant product. Schulenburg Wilhelm) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. США 2763579, 18.09.56

Для придания устойчивости к насекомым и грибам древесину (Д) пропитывают р-ром не полностью конденсированной смолы, получаемой конденсацией по меньшей мере 1 альдегида, напр. НСНО, параформальдегида (I) или акролеина (II) со способным конденсироваться азотистым соединением, напр. мочевиной (III), тиомочевиной, гуанидином (IV), дициандиамидом (V) или меламином (VI) и р-ром тиоцианата Zn (VII), при соотношении (в вес. ч.) смола: VII (0,5—1):1, в частности р-ром смолы, полученной конденсацией IV, тиоцианата, VI и НСНО в присутствии H_2SO_4 и р-ром VII. Одновременно с указанными в-вами Д можно пропитывать р-ром растворимого тиоцианата — Hg и дополнительно — анилином (VIII). Патентуются также пропитанные деревянные изделия. Патентуемый состав, при высоких инсектицидных и фунгицидных свойствах трудно выщелачивается из Д и не корродирует металлы. VII в 6 раз активнее, чем NH_4CNS, по отношению к *Conipora cerebella* (*C. c.*) и в 14 раз по отношению к *Merulius domesticus.* К пропитывающим составам можно добавлять в-ва, придающие огнестойкость, красители, другие инсектициды или фунгициды. Примеры. (а). Сосновые блоки пропитывают р-ром VII до содержания VII 800 *г/м* Д. Смолу, полученную нагреванием 2 часа при 70—75° 200 *г* V, 147 *мл* 37%-ного р-ра НСНО и 30 *мл* 98%-ной CH_3COOH, разбавляют водой, р-ром пропитывают образцы. При испытании на разрушающее действие *Lenzites abietina (L. a.)* и *Con. cerebella* в течение 4 месяцев пропитанные образцы не обнаружили потери в весе, непропитанные потеряли 22%. Д обрабатывают р-ром указанной смолы и затем VII до содержания 2,75 *кг/м*^{3} и подвергают выщелачиванию в жестких условиях и последующему действию *C. c.* и *L. a.*; результаты аналогичны указанным выше. Пропитания Д устойчива к хранению на земле. (б). Смесь 200 *г* III, 50 *мл* воды и 3,4 *г* лед. CH_3COOH нагревают до 50°, прибавляют 23,5 *г* II, поднимают т-ру на 0,5 часа до 70°, охлаждают, при 40° прибавляют 830 *г* 30%-ного р-ра НСНО, нагревают 30 мин. при 85—90°, охлаждают, разбавляют водой, смешивают с 3%-ным водн. р-ром VII и пропитывают Д. После высушивания пропитывают 3%-ным водн. р-ром VIII. Образующийся в Д трудно растворимый комплекс VII и VIII придает Д особую устойчивость и окрашивает его в желтый цвет. В других примерах показано применение смолы, получаемой конденсацией IV, тиоцианата, VI с I и НСНО в присутствии H_2SO_4, в сочетании с VII, арсенатом — Na, $Hg(CNS)_2$ в р-ре KCNS и $HgCl_2$ в р-ре NaCl. Ю. Вендельштейн

58849 П. Композиции консервирующих веществ, задерживающих воспламенение древесин. Фалстром (Fire retardant wood preserving composition. Fahlstrom George B.) [Osmose Wood Preserving Co. of America, Inc.]. Пат. США 2757121, 31.07.56

Для уменьшения воспламенимости древесин (Д) ее поверхность обрабатывают пропиточной жидкостью (ПЖ), содержащей ратворимые в минер. маслах фунгициды, напр. полихлорфенол (ПХФ), растворенные в способном к воспламенению нефтяном р-рителе (НР) и негорючей смеси хлорированных углеводородов, являющейся продуктом дегидратации остатка после превращения (перегонкой) тетрахлорэтана в трихлорэтилен (ТХЭ) с т. кип. 165—210°. Вес. отношение НР и ТХЭ в смеси $\leqslant 3:1$, а конц-ия ПХФ в смеси от 102 *г* до 340,5 *г* в 3,78 *л*. После обработки ПЖ Д теряет воспламеняемость вследствие улетучивания низкокипящих воспламеняющихся компонентов. В качестве фунгицидов применяют пентахлорфенол (I), тетрахлорфенол, трихлорфенол, 2-хлоро-*о*-фенилфенол и нафтенаты Cu, Fe или Zn. Примеры. (а). 19,7 *кг* 95%-ного техн. I растворяют в 17,3 *кг* минер. масла (ММ) уд. в. 0,9965, т. воспл. 101,7°, т. кип. 226,7—407,8° и 9,1 *кг* 4-окси-4-метилпентанона-2, получая р-р уд. в. 1,16. 1 вес. ч. р-ра разбавляют 9 вес. ч. ТХЭ и получают ~ 4 вес.%-ный р-р I. В случае кристаллизации I на поверхности Д к р-ру I добавляют в-ва, препятствующие выделению I, напр. сосновое масло, эфирные камеди, спец. смолы или некоторые высшие спирты. После обработки Д летучие, легко воспламеняющиеся компоненты ПЖ испаряются, а остающийся ТХЭ сообщает Д огнестойкость. (б). 1,7 *кг* ММ уд. в. 0,78—0,79, с т. воспл. 37,8—46,7°, т. кип. 50% масла < 177° и верхним пределом кипения не выше 210°, смешивают с 0,27 *кг* высокомолекулярного спирта

«Стерокс 110», 0,4 *кг* р-ра I примера (а) и 1,53 *кг* ТХЭ. Через 1 день после обработки Д этим составом при т-ре 21—24° и слабом ветре Д становится огнестойкой; (в). 0,17 *кг* I растворяют при слабом нагревании в 1,8 *кг* ТХЭ, 1,74 *кг* ММ примера (б) и 0,34 *кг* «Стерокса 110». Ю. Вендельштейн

См. также: Дубители из березовой коры 59697. Очистка подсмольных вод 57864

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

58850. **Регулирование влажности зернистых материалов.** Скарлетт (Control of moisture in granular products. Scarlett Wm. J.), Food Technol., 1957, 11, № 10, 532—535 (англ.)

Описан примененный в производственных условиях способ регулирования влагосодержания хлопковой мятки (М) для обеспечения оптимальных условий ее переработки. М перемещается к жаровням многоэтажными шнековыми транспортерами и обрызгивается водой из аппаратов, установленных в начале первого и второго проходов транспортера. Небольшая и одинаковая скорость вращения всех шнеков обеспечивает достаточную продолжительность пребывания М в транспортере, однородность увлажнения всех ее частиц и требуемое уплотнение. Перед выходом из нижнего прохода транспортера установлен щуп для отбора пробы, влагосодержание которой определяется электровлагомером. Последний соединен с клапаном, с помощью которого достигается автоматич. увеличение или уменьшение подачи воды для увлажнения М в зависимости от влажности выходящей из транспортера М. Приведены общий вид многоэтажного транспортера, пробоотборника, электровлагомера, регулировки подвода воды для увлажнения М и схема размещения составных частей всей установки для регулирования влагосодержания М. Г. Фрид

58851. **Экономическая оценка технологических схем переработки семян подсолнечника на маслозаводах СССР.** Белохвостиков И. И., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1957, № 1, 14—28

Дана сравнительная оценка технологич. схем переработки подсолнечных семян по производственно-технич. и экономич. показателям: по общим потерям масла в произ-ве, масличности жмыха, уд. расходу пара, электроэнергии, показателям по труду, себестоимости и др. Показано, что наиболее эффективной схемой является схема «форпресс-экстракция», а из схем маслопрессового произ-ва лучшие результаты дает двукратное прессование. Относительная эффективность схемы «форпресс-экстракция» выше при переработке низкомасличного подсолнечника и снижается по мере увеличения доли экстракционного масла и уменьшения доли форпрессового масла. Показана возможность снижения эксплуатационных расходов как за счет улучшения работы з-дов при наличном оборудовании, так и за счет установки нового, более эффективного оборудования. Г. Фрид

58852. **Способ приготовления хлопковой мезги.** Скипин А. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 5—8

При приготовлении мезги по существующей технологии наблюдаются отрицательные явления: при лузжистости исходной мятки 10,7—13,7% мезга плохо формируется на шнековых прессах МП-21 в ракушку, полученное сырое масло содержит 0,21—0,31% госсипола, цвет масла в 1 *мм* слое 15—20,8 красных при 35 желтых. Недостатком способа является опаривание мятки в начале ее жарения, т. е. быстрое ее нагревание паром с одновременным увлажнением конденсатом, в результате чего создается «мяткая» структура мезги, не поддающаяся прессованию на шнековых прессах МП-21. Положительные результаты опытов подготовки мезги к прессованию с исключением опаривания и увлажнения в пропарочном шнеке позволили рекомендовать измененный режим: увлажнение мятки в транспортном шнеке, подающем ее в первый чан жаровни, до 13,5—14% с последующим нагревом и подсушиванием ее в чанных и шнековых жаровнях. При переработке семян I — III сортов влажность мезги, поступающей на шнек-пресс МП-21, должна быть 3,5—3,7% при 114—115°. Мятку, полученную при переработке дефектных семян IV — V — VI сортов, в зависимости от дефектности и лузжистости, рекомендуется в начале жарения увлажнять водой до 15—18%. Для обеспечения ритмичной работы шнек-прессов и предотвращения газообразования и взрывов в зеере пресса рекомендуется подавать на пресс мезгу влажностью 5—7% при 90—102°. При меньшей влажности мезги ее следует доувлажнять до 5—7% в малой шнековой жаровне. Г. Фрид

58853. **Переработка смеси обрушенных и необрушенных масличных семян на шнековых прессах.** Верну а (Verarbeitung von Mischungen aus geschälten und ungeschälten Ölsaaten auf Schneckenpressen. Vernois G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 3, 53—54 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При переработке на шнековых прессах некоторых видов масличных семян с высокой масличностью ядра (клещевины, подсолнечника) целесообразно смешивать в определенном соотношении обрушенные и необрушенные семена. Для быстрого колич. определения составных частей указанной смеси при заданном их соотношении, фактич. лузжистости исходных семян и при данной производительности пресса предложены ф-лы: $x = A/(a/(1-c) + b)$ и $y = A - bx$, где x — общий вес смеси (*кг*) при поступлении в пресс, y — вес (*кг*) обрушенных семян в смеси (в расчете на необрушенные семена), a и b — соответствующие обрушенные и необрушенные части смеси (вес.%), c — лузжистость исходных необрушенных семян (%), A — часовая производительность пресса (*кг*) в расчете на необрушенные семена. Приведены числовые примеры указанных расчетов при переработке клещевины и подсолнечных семян. Г. Фрид

58854. **Методика лабораторной экстракции.** Белобородов В. В., Маслоб. жир. пром-сть, 1957, № 2, 17—18

Описана методика лабор. экстракции растительных масел при 54—56°, основанная на изменении только изучаемого фактора при сохранении остальных неизмененными. В качестве примера исследования внутренней структуры трудноэкстрагируемого материала приведены результаты экстракции масла из отсевов кориандра (средний размер частиц 0,75 *мм*, т-ра 55°, р-ритель — экстракционный бензин). М. Рейбах

58855. **Экстракция растительных масел этиловым спиртом. Часть IV. Растворимость растительных масел в водном 2-пропаноле.** Рао, Арнольд (Alcoholic extraction of vegetable oils. Part IV. Solubilities of vegetable oils in aqueous 2-propanol. Rao Rama Kanth, Arnold Lionel K.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 8, 401—404 (англ.)

Определена растворимость пальмового, кокосового, маисового, хлопкового, льняного, оливкового, арахисового, рапсового, сафлорового, кунжутного, соевого, подсолнечного, тунгового масел в водн. 2-пропаноле (I) различных конц-ий при различных т-рах. Приведены кривые зависимости крит. т-ры растворения

масел от конц-ии I. Растворимость каждого масла в водн. I возрастает с т-рой до тех пор, пока не достигнута критич. т-ра растворения, при которой и выше которой масло и р-ритель смешиваются во всех отношениях. Критич. т-ра растворения возрастает с увеличением содержания I в воде. Выявлено основное соотношение между жирными к-тами, содержащимися в маслах, и критич. т-рой растворения, которое нуждается в дальнейшем изучении. Часть III см. РЖХим, 1957, 73048. Е. Киселева

58856. Новое в экстракции масла с применением в качестве растворителя этилового спирта. Рао (Neue Entwicklung der Ölextraktion mit Äthylalkohol als Lösungsmittel. Rao Y. K. Raghunatha), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 123—129 (нем.)

Опытные работы на камеральной установке показывают, что значительная экономич. эффективность может быть получена при экстрагировании масла и побочных продуктов из рисовых отрубей при помощи этилового спирта. Извлекаемое масло окрашено в темно-зеленый цвет и при экстрагировании свежих отрубей содержит 2—3% жирных к-т. Воск может быть выделен охлаждением масла до 10° с последующей декантацией и центрифугированием. Растворенный воск полностью осаждается ацетоном. Потери при рафинации масла, освобожденного от воска, составляют 10—11%. Масло отбеливается при нагревании до 80—90° с глиной, подкисленной 0,5% H_2SO_4. Полученное масло является пищевым и содержит много хлорофилла и 0,04—0,12% токоферола. Т-ра плавления воска (2—6% от веса масла) 55—80°. Проэкстрагированные отруби содержат еще 75% тиамина и 60—90% токоферола от их первоначального содержания. Содержание масла в проэкстрагированных отрубях 1—2%. Процесс экстракции рекомендуется осуществлять в аппаратуре, сконструированной для работы при $\leqslant 100°$ и избыточном давл. 1,05—3,15 *ати*. В. Белобородов

58857. Очистка мисцеллы при помощи гидроциклона. Вестернхаген (Reinigung von Miscella durch Hydrozyklone. Westernhagen H. von), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 10, 872—876 (нем.)

Интерес к применению гидроциклонов для очистки мисцеллы связан с непрерывностью осуществляемого в них процесса, экономией рабочей силы и значительным улучшением условий труда, повышением безопасности произ-ва, снижением потерь бензина и эксплуатационных расходов. При помощи гидроциклонов удалось очищать мисцеллы различных видов, содержавшие частицы размером 50—1000 μ. Для более полного извлечения из мисцеллы механич. примесей была использована двух- и трехступенчатая очистка при помощи гидроциклонов различной конструкции, причем для уменьшения кол-ва возвращаемой с примесями в экстрактор мисцеллы выход из циклонов одной или двух ступеней рекомендуется смешивать с мисцеллой, поступающей на очистку. Содержание примесей в очищ. мисцелле не должно превышать 0,01%, а выход из циклонов должен быть не более 3 об.%. Полученные данные этим критериям еще не вполне соответствуют. В. Белобородов

58858. Потери бензина в процессе экстракции масел из семян и возможности уменьшения потерь. Хаблинский (Straty benzyny ekstrakcyjnej w procesie odolejania nasion i wytyczne do ich obniżenia. Hablinski J.), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 1, 6—9 (польск.)

Обсуждены причины потери бензина в процессе экстракции и указаны условия проведения технологич. процесса, уменьшающие эти потери. Н. Любошиц

58859. Пути и методы усовершенствования схем теплоиспользования предприятий масложировой промышленности. Зарницкий Г. Э., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1957, № 1, 94—104

Дана классификация существующих схем теплоснабжения масложировых предприятий, произведен анализ и указаны недостатки этих схем. Намечены мероприятия по повышению использования тепла низкого потенциала: 1) использование тепла конденсата греющего пара для бытовых и хозяйственных нужд; 2) использование тепла конденсата технологич. пара для выработки электрич. энергии, причем в этом случае предлагается применение в соответствующих тепловых установках *н*-бутана в качестве теплоносителя; 3) применение механич. термокомпрессорных установок с внутренним использованием тепла, при этом показан сравнительный экономич. эффект от применения двухступенчатой термокомпрессорной установки по сравнению с применяемыми основными типовыми схемами теплоснабжения. Разработана также новая схема использования вторичных энергетич. ресурсов низкого потенциала (в частности, конденсата технологич. пара) для сушки масличных семян с применением абсорбционной холодильной установки. Г. Фрид

58860. Перспективы применения газотурбинных установок на предприятиях масложировой промышленности. Зарницкий Г. Э., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 16, 157—160

Показана перспективность применения на предприятиях, потребляющих технологич. пар, в частности на масложировых предприятиях, газопаровых установок с исключением из схемы регенератора как основного теплоиспользующего элемента. Разработана новая схема газопаровой установки, представляющей собой в верхней ступени газотурбинную установку с двухступенчатым расширением и двухступенчатым сжатием; в нижней ступени располагается утилизационный котел, в который поступает газовоздушная смесь из газовой турбины низкого давления. Отсюда технологич. пар низкого давления направляется к потребителю. По габаритам установка меньше паровой обычного типа в ~ 2,5 раза, обеспечивает возможность достижения коэф. теплоиспользования в 85% и легко автоматизируется. Г. Фрид

58861. Различие между оливковым маслом и маслом, извлеченным из оливкового жмыха при помощи сероуглерода. Грасиан, Мартель (La diferenciación de los aceites de oliva y de orujo de aceituna. Gracián J., Martel J.), Grasas y aceites, 1957, 8, № 1, 3—10 (исп.; рез. франц., англ., нем.)

Оливковое масло (М), полученное прессованием оливок, но имеющее высокое содержание неомыляемых в-в, можно отличить от М, полученного экстракцией низкокипящим р-рителем, или от М, выделенного из жмыхов при помощи CS_2, по неомыляемому остатку (НО), не растворимому в 85%-ном C_2H_5OH, при помощи хроматографии. НО, полученный прессованием М, состоит главным образом из углеводородов, в то время как НО из М, выделенного из жмыхов при помощи CS_2, представляет собой в основном жирные спирты. Углеводороды хорошо растворимы в петр. эфире; для растворения спиртов требуются более полярные р-рители. Таким образом растворимость в различных р-рителях может оказаться достаточной для определения происхождения М и без применения хроматографии. И. Гонсалес

58862. Спектрофотометрическое определение хлорофиллов и феофитинов, находящихся в оливковом масле. Мингот-Лоренцо (Valoracion espectrofotometrica de clorofilas y feofitinas en aceite de

oliva. Mingot Lorenzo Mariano), An. Inst. nac. invest. agron., 1956, 5, № 2, 295—307 (исп.)

Найдено, что максим. коэф. поглощения для хлорофилла *а*, хлорофилла *б*, феофитина *а* и феофитина *б* равны 6700, 6525, 6775 и 6625 A, соответственно. Закон Беера для этих значений длин волн имеет силу для конц-ий до 10 ч. на 1 млн. По коэф. поглощения для указанных длин волн установлено содержание хлорофиллов и феофитинов в образце оливкового масла. Приведены ур-ния и таблицы для определения кол-ва этих в-в по коэф. поглощения. И. Гонсалес

58863. Спектрофотометрическое изучение оливкового масла. Минутилли (Contributo allo studio, della spettrofotometria dell'olio di oliva. Minutilli Federico), Rassegna chim., 1957, 9, № 5, 14—16 (итал.)

Исследование поглощения света в УФ-части спектра р-рами жирных к-т и неомыляемых компонентов масел показало, что наличие поглощения при 260—280 *мμ* в рафинированных маслах связано с хромофорными группами жирных к-т. В процессе рафинирования происходит изомеризация двойных связей жирных к-т диеновых, а также в небольшой степени триеновых. Неомыляемые компоненты всех масел обнаруживают поглощение при 252 и 258 *мμ*. А. Верещагин

58864. Потенциометрический метод определения кислотного числа темных масел. Маркман А. Л., Ган А. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 3—5

Для определения кислотного числа (КЧ) темных масел взамен индикаторного, дающего в этих случаях неточные результаты, предложен потенциометрич. метод. Навеску профильтрованного масла (~0,5 *г*) растворяют в 5 *мл* серного эфира, к р-ру добавляют 5 *мл* насыщ. спирт. р-ра LiCl. Сосуд с р-ром закрывают пришлифованной стеклянной крышкой с отверстиями, через которые проходят индикаторный хингидронный электрод, одно колено электролитич. ключа, подводящая трубка барботера и спускной конец микробюретки. Второе плечо электролитич. ключа через промежуточный сосуд соединяют с нормальным каломельным полуэлементом. Трубку электролитич. ключа заполняют насыщ. водн. р-ром KCl с агар-агаром. Конец титрования определяют по достижении потенциала ΔE_0, для определения которого берут нейтр. р-р светлого масла, к которому добавляют некоторое кол-во чистой олеиновой к-ты в том же р-рителе. Половину р-ра титруют в присутствии фенолфталеина, вторую половину — потенциометрич. методом. Отмечают показания реохорда ΔE_0, соответствующее кол-ву щелочи, израсходованной на титрование первой половины р-ра. Кислотность р-рителя определяют так же, как и кислотность масла, и титруют до того же потенциала, до которого титруются р-ры масла. Метод проведен на модельных смесях с олеиновой к-той рафинированного и черного хлопкового масла. А. Зеленецкая

58865. Полярографическое исследование поведения госсипола в черных хлопковых маслах и щелочных растворах. Маркман А. Л., Колесов С. Н., УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 10, 25—29 (рез. узб.)

Изучено поведение госсипола в черных хлопковых маслах. Установлено, что на изменение госсипола влияют т-ра и время нагрева; в атмосфере CO_2 он изменяется медленнее, чем в воздухе. Полярографирование щел. р-ров госсипола (0,25 н.) возможно только в отсутствие воздуха. При соприкосновении с воздухом р-р принимает почти черную окраску и не может определяться полярографически. При увеличении диффузии кислорода в р-ре (взбалтывание) окисление госсипола идет значительно быстрее; наличие в р-ре сульфита Na (0,25 н.) замедляет окисление. Показана динамика окисления госсипола. А. Зеленецкая

58866. Температура помутнения — критерий степени чистоты кунжутного масла. Сарма, Баласубрахманьян (Turbidity temperature: a significant figure for judging the purity of sesame oil. Sarma P. S. Nataraja, Balasubrahmanyam G.), Current Sci., 1957, 26, № 8, 248—249 (англ.)

Для определения наличия арахисового масла в кунжутном масле в кол-ве < 20% предложено производить определение т-ры помутнения (ТП) кунжутного масла по Белье. Определение ТП модельных смесей, содержащих 5, 10, 15 и 20% арахисового масла, показало, что ТП повышается при увеличении содержания арахисового масла в кунжутном. Авторы считают, что в стандарт на кунжутное масло следует внести ТП, которая должна быть в пределах 19,0—21,0°. И. Вольфензон

58867. Об определении йодного числа при добавлении к реакционной смеси ацетата двухвалентной ртути. Аве, Гроте (Zur Bestimmung von Jodzahlen unter Zusatz von Quecksilber (II)-acetat zu den Reagentien. Awe W., Grote B.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 9, 733—736 (нем.)

На основании подробного разбора литературного материала сделан вывод, что присоединение галоида к непредельному соединению при определении йодного числа (ЙЧ) в присутствии $(CH_3COO)_2Hg$ происходит за несколько минут. При дальнейшей выдержке в присутствии ацетата Hg происходит замещение H, в том числе и при определении ЙЧ по Кауфману. А. Зеленецкая

58868. Фракционирование жиров, масел и некоторых их производных посредством термодиффузии. Силбак, Куаккенбуш (Thermal-diffusion fractionation: oils, fats, and some derivatives. Scelbach C. W., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 12, 603—606 (англ.)

Изучено явление термодиффузии различных жиров и их производных в колонне с установленными в ней параллельными плитами из нержавеющей стали, из которых одна нагревалась паром низкого давления, а другая охлаждалась водопроводной водой. Исследованные образцы оставляют в колонне в течение 72 час., после чего их извлекают 10 фракциями по 2 *мл* каждая, в которых определяют коэф. рефракции, число омыления и кислотное число и производят спектрофотометрич. измерения. Показано, что из смеси, подвергнутой диффузии, триглицериды перемещаются к верхней, а моноглицериды — к нижней части колонны. Смеси триглицеридов или жирных к-т, отличающихся только степенью ненасыщенности, не разделяются этим способом, однако смесь жирных к-т можно разделить после их бромирования. Красящие в-ва сосредоточиваются во фракциях, перемещаемых книзу, вследствие чего наблюдается улучшение цветности фракций масел, концентрируемых в верхней части колонны. Г. Фрид

58869. Изучение рафинации оливкового масла. I. Нейтрализация. Ности-Вега, Борболья-и-Алькала (Estudio sobre la refinatión del aceite de oliva. I. Neutralización. Nosti Vega M., Borbolla y Alcalá J. M. R. de la), Grasas y aceites, 1957, 8, № 3, 101—106 (исп.; рез. франц., англ., нем.)

Производилось определение коэф. потерь (потери на единицу свободной жирной к-ты) для оливковых масел, полученных различными способами и имевших различную кислотность. Коэф. потерь колебался в пределах 1,6—1,8. И. Гонсалес

58870. Рафинация оливкового масла, содержащего остаточный паратион. Сообщение II. Алессандрини, Фонтанелли, Сампаоло (Raffinazi-

one di olii di oliva contenenti residui di parathion. Nota II. Alessandrini Maria E., Fontanelli R., Sampaolo A.), Rend. ist. super. sanità, 1957, 20, № 11, 1004—1013 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Указано, что один из продуктов распада паратиона — Na-соли диэтилтиофосфорной к-ты (I), при рафинации переходит из жировой фазы в водную. При кислотном гидролизе I переходит в кислородное производное — диэтилфосфорную к-ту (II), и отщепляет H_2S. Испытание на крысах показало, что I и II не являются токсичными ниже дозы 1 *г/кг* веса. Указано, что процесс рафинации, описанный в предыдущем сообщении, полностью удаляет из масла I и II (См. РЖХим, 1958, 9412). А. Верещагин

58871. Стерины, содержащиеся в оливковом масле. Часть I. Стерины, содержащиеся в растительных маслах. Часть II. Оливковое масло, экстрагированное из жмыха. Грасьян, Мартель (Las esterinas del aceite de oliva. Nota I. Las esterinas de los aceites vegetales. Nota II. Aceite de orujo de aceituna. Gracián J., Martel J.), Grasas y aceites, 1955, 6, № 6, 269—275; 7, № 4, 202—204 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

I. Стерины (I) выделяли из оливкового масла (М) следующими способами: а) осаждением из свободных жирных к-т дигитонином (II) по способу Куна; б) осаждением при помощи II из спирт. р-ра неомыляемой части М; в) хроматографией на колонке с Al_2O_3. Все способы дают I с одинаковыми свойствами. Наиболее простым и удобным является первый способ. М кипятят с 20%-ным р-ром KOH в 70%-ном спирте, р-ритель отгоняют, к остатку прибавляют 25%-ную HCl. Отделяют воду, к жирным к-там, нагретым до 60—70°, постепенно добавляют спирт. р-р II. Вес I равен весу полученных дигитонидов, умноженному на 0,2341.

II. I выделяли из оливкового жмыха экстрагированием петр. эфиром и осаждением при помощи II из спирт. р-ра. I оказались аналогичными полученным из оливкового М, т. пл. 132—135°, $[\alpha]^{25}D$ 321—32°,8′. По этому методу выделялось 0,35—0,37% I. И. Гонсалес

58872. Исследование состава соевых фосфатидов. Ячини, Цотти (Étude sur la composition des phosphates du soja. Jacini G., Zotti G. de), Inds parfum. et cosmet., 1957, 12, № 12, 389, 391—392 (франц.)

Применен хроматографич. метод получения чистых лецитинов из технич. смеси фосфорсодержащих соединений, извлеченных из неочищ. соевого масла. Фосфатиды дважды осаждают ацетоном и экстрагируют абс. спиртом при нагревании, в остатке получают труднорастворимые в спирте липоинозиты, а в р-р переходит бо́льшая часть лецитинов и часть кефалинов. Из 1%-ного спирт. р-ра полученного продукта (средний состав (в %): P 2,9, N 1,4, холин 7,6) хроматографией на окиси алюминия выделяют фосфатид, содержащий 12,9% холина, содержание которого после повторного хроматографирования повышается до 15,4%. Г. Фрид

58873. Хроматография на колонках фосфатидов сои. Цотти, Ячини (Cromatografia su colonna di fosfatidi di soia. Nota preliminare. Zotti Giovanni de, Jacini Giovanni), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 12, 533—535 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Для получения чистого лецитина (I) из технич. I соевой муки препарат I фракционируют ацетоном, экстрагируют абс. спиртом и полученный р-р разделяют на колонках Al_2O_3 и SiO_2. На Al_2O_3 после 2-кратного пропускания получают препарат I без кефалина (II), содержащий 15,4% холина. При использовании SiO_2 II не адсорбируется на колонке, а при элюировании I спиртом и метилцеллозольвом под давлением II выходит из колонки раньше, чем I. Получены фракции, содержащие 15,5% холина, 3,9% P и с отношением холин: P, равным 1. Подробно описан метод определения P. А. Верещагин

58874. Новая экстракционная установка для получения жира.— (New solvent extraction plants give higher tallow output.—), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 12, 619—620 (англ.)

Краткое описание способа и режима периодич. экстракции жира из мясных отходов при помощи тетрахлорэтилена. В. Белобородов

58875. Регулятор уровня раздела фаз. Колков Н. Ф., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 37

Приведено описание устройства и действия пневматич. регулятора уровня раздела фаз, мембранного типа, установленного на стадии непрерывной нейтр-ции саломаса. Регулятор поддерживает определенный уровень саломаса над солевым р-ром в нейтрализаторе. Дана схема регулятора. В. Кашников

58876. Хроматография липидов на бумаге. Шленк, Геллерман, Тиллотсон, Манголд (Paper chromatography of lipides. Schlenk H., Gellerman Joanne L., Tillotson Jerry A., Mangold H. K.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 8, 377—386 (англ.)

Для разделения липидов (Л) бумагу Ватман № 1 высушивают при 120° и пропитывают 5%-ным р-ром силикона в эфире. Разделение Л осуществляют с помощью водн. 75—85%-ных р-ров CH_3COOH или смеси $CH_3COOH + HCOOH$ при 30—40°. Абс. значения величины R_f сильно изменяются в зависимости от условий проявления хроматограммы, но относительное положение пятен отдельных Л сохраняется при всех условиях разделения. Метод позволяет обнаружить на бумаге до 5 γ ненасыщ. к-т и 10—50 γ насыщ. к-т. Эффективность разделения достаточно высока: так, 17 γ линоленовой к-ты можно количественно отделить от 340 γ линолевой к-ты. Хроматограммы проявляют в течение 17 час., удаляют р-ритель, увлажняют в парах воды и помещают в атмосферу паров J_2 для идентификации ненасыщ. Л; пятна насыщ. Л становятся видимыми после помещения бумаги, пропитанной р-ром α-циклодекстрина в пары J_2 в виде участков белого цвета на синевато-пурпурном фоне. Идентификация отдельных пятен, проводимая по методу «свидетелей», затрудняется одинаковым значением коэф. R_f для многих пар Л (олеиновая и пальмитиновая к-ты, миристиновая и линолевая к-ты и т. д.). Для полной идентификации необходимо подвергать изучаемую смесь перед разделением каталитич. гидрогенизации или галогенированию. Неразделимые при обычной т-ре Л частично разделяются при проведении хроматографирования при пониженных до −78° т-рах. Автоокисление Л при хроматографировании незначительно. Полуколич. оценку пятен можно проводить путем измерения оптич. плотности по длине хроматограммы на денситометре (точность 5—20%). Малая точность обусловлена возрастанием интенсивности окраски пятен при увеличении ненасыщенности. Применяя в качестве р-рителей водн. р-ры тетрагидрофурана, метанола, хлороформа и CCl_4, разделяют смеси моно-, ди- и триглицеридов. Метод использован для анализа состава жирных к-та жира рыбы *Alosa menhaden* и других природных смесей. В составе жира *A. menhaden* обнаружено (в %): к-ты C_{14} 13,8; C_{16} 33,6; C_{18} 20,6; C_{20} 19,4; C_{22} 10,6 и C_{22} 2. Указано, что для полного анализа состава природных смесей Л метод хроматографич. разделения следует сочетать с другими методами предварительного разделения (фракционированная перегонка, гидрогенизация, галогенирование и т. д.). А. Верещагин

58877. **Влияние излучения высокой энергии на окисление олеиновой кислоты и метилолеата. 2. Место присоединения кислорода. Словер, Дьюган** (Influence of high energy radiation on the oxidation of oleic acid and methyl oleate. 2. Sites of oxygen attack. Slover Hal T., Dugan L. R., Jr), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 7, 333—335 (англ.)

С помощью хроматографии выделены и охарактеризованы продукты самоокисления метилолеата при облучении γ-лучами. Строение гидроперекисей определено по ранее описанному методу (Ross J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 282—286) последовательным превращением в насыщ. оксисоединение (гидрированием в присутствии Pt (из PtO_2), в кетокислоту (окисление посредством H_2CrO_4), в изомерные оксимы и в амиды (нагреванием с конц. H_2SO_4). Амиды при гидролизе щелочью и подкислении дают двуосновную к-ту и амин из одного изомера и одноосновную к-ту и аминокислоту из другого. При 7,5° и 56° образуется смесь изомерных 8-, 9-, 10- и 11-гидроперекисей, с преобладающим кол-вом изомеров 10 и 11 и небольшим кол-вом 9 и 8. Доказано наличие октановой (I), нонановой (II), гександикарбоновой и гептандикарбоновой к-т при окислении с облучением при 56° и I и II при 73° (в присутствии Co-стеарата). Те же продукты образуются при окислении без γ-облучения. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 30341. Г. Молдованская

58878. **Применение триоксибутирофенона в качестве антиокислителя для пищевых пордуктов. Стакки, Гирхарт** (Trihydroxybutyrophenone — a food grade antioxidant. Stuckey Ben N., Gearhart W. M.), Food Technol., 1957, **11**, № 12, 676—679 (англ.)

Найдено, что 2,4,5-триоксибутирофенон является хорошим антиокислителем для жиров и хорошо стабилизирует препараты витамина А, но не оказывает защитного антиокислительного действия на сдобные мучные изделия. Т. Сабурова

58879. **Полярографическое изучение прогорклого рыбьего жира. Часть I, II, III. Кикути, Окада** (Kikuchi Takeaki, Okada Ikunosuke), Нихон Суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fish., 1957, **22**, № 9, 589—591; № 12, 784—786; 1957, **23**, № 1, 41—43 (японск.; рез. англ.)

I. Рыбий жир, находящийся в состоянии порчи, дает вполне определенную полярографич. волну с потенциалом полуволны 1,9 *в* относительно каломельного электрода в 0,1 *M* LiOH.

II—III. В исследованных окисленных образцах сардинного масла, говяжьего жира, соевого масла и др. наблюдались одинаковые волны с потенциалом полуволны 0,4, 1,2 и 1,9 *в* относительно каломельного электрода. Последняя волна не была найдена в свежих образцах жиров и масел. Очевидно, что волна вызвана карбонильными соединениями, образующимися при окислении, так как она обнаружена в окисленной смеси жирных и ненасыщ. к-т и в выделенных карбонильных соединениях. Г. Молдованская

58880. **Улучшение качества прогорклых жиров. Саха, Рой, Чакрабарти** (On the reclamation of rancid fats. Saha J. G., Roy P., Chakrabarty M. M.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1957, **20**, № 1, 25—28 (англ.)

Изучено действие различных адсорбентов (активированный бентонит, полученный из продажного бентонита отмучиванием и обработкой H_2SO_4, фулмонтская земля 511С, активированный уголь, силикагель, активированный в токе CO_2 при 220° в течение 2 час.) на масла, содержащие перекиси. Найдено, что после обработки адсорбентами перекисные соединения не обнаруживаются, качество масла повышается. Бентонит был найден наиболее активным адсорбентом. Повторная обработка соевого масла бентонитом (4%) дает более эффективные результаты, чем однократная, при том же расходе адсорбента, но потери масла выше. И. Вольфензон

58881. **Изменения состава жмыхового оливкового масла. Грасьян, Аревало, Альби, Пласенсия** (Las alteraciones del aceite en el orujo de aceituna. Gracián J., Arévalo G., Albi F., Plasencia A.), Grass y aceites, 1955, **6**, № 6, 276—283 (исп.)

Изучены биологич. и хим. процессы, происходящие в жмыховом оливковом масле (М) в результате жизнедеятельности микроорганизмов: гидролиз, разрушение, окисление и полимеризация М. Чистое сухое М помещали на 152 дня в бутыль топазного цвета с притертой пробкой и затем анализировали. Результаты всех опытов представлены в таблице и графически. Обнаружен ряд скачкообразных изменений в составе и кислотности М. Параллельно окислению изменяется и вязкость М. Йодные числа при хранении уменьшаются. Эти изменения объясняются полимеризацией М. В открытом сосуде окислительный процесс идет более интенсивно. И. Гонсалес

58882. **Длительное хранение гидрированного китового жира. Дмитриенко Н. Я.**, Тр. центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 134—137

С целью установления продолжительности хранения гидрированного китового жира (Ж) с сохранением при этом пищевой ценности, Ж хранился в железных бочках емк. 200 *л* в подвальных помещениях при 0°—4° и относительной влажности воздуха 82—90%. Найдено, что за 16 месяцев хранения органолептич. показатели (вкус, запах, цвет) и влажность Ж остались без изменения, а кислотное число Ж только в одном случае увеличилось максимально на 0,23. Сделан вывод, что срок хранения Ж в железных бочках при т-ре воздуха в камерах храения $\leqslant 5°$ и относительной влажности $\leqslant$ 90% можно установить в 1 год. И. Вольфензон

58883. **Коэффициент незавершенности и его применение при исследовании гидролиза жиров. Молчанов И. В.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 16, 141—145

Предложен способ определения соотношения скоростей гидролиза три-, ди- и моноглицеридов $K_1 : K_2 : K_3$ путем использования коэф. незавершенности (КН), выражающего собой относительное кол-во глицерина, кажущееся недополученным по сравнению с кол-вом образовавшихся жирных к-т (ЖК). Определение КН в какой-нибудь момент при гидролизе в замкнутом реакторе производят сопоставлением кол-ва образовавшихся ЖК с кол-вом глицерина. При гидролизе в проточной системе КН определяется по кол-ву свободных ЖК и суммарному кол-ву ди- и моноглицеридов в частично расщепленном жире. Показано, что гидролиз высокотитрового подсолнечного саломаса при 224° протекает с непостоянным соотношением констант скоростей составляющих р-ций и что при полноте гидролиза (по выходу жирных к-т) > 0,55 $K_1 : K_2 : K_3$ близко к 1 : 2 : 3. Г. Фрид

58884. **Комплексы мочевины с жировыми веществами. VIII. Итоги работ института. Мартинес-Морено, Ханер-дель-Валле, Масуэлос-Вала** (Aductos de urea con sustancias grasas VIII. Resumen de la labor de nuestro Instituto en este tema. Martinez Moreno J. M., Janer del Valle C., Mazuelos Vela F.), Grass u aceites, 1954, **5**, № 4, 160—166 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 53097.

58885. **Хроматографическое разделение на бумаге алифатических дикарбоновых кислот. Зеэр** (Die-

papierchromatographische Trennung aliphatischer Dicarbonsäuren. Seher A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 6, 401—403 (нем.; рез. англ. франц., исп.)

Изучались условия хроматографич. разделения на бумаге дикарбоновых к-т $C_2 - C_{10}$ с прямой цепью в виде их NH_4-солей, находящихся в водноспирт. р-ре аммиака. Для проявления применялся р-р нингидрина. Показано влияние сорта бумаги и влияние т-ры на результаты хроматографирования. Рекомендуется спец. установка для регулирования т-ры в помещении для хроматографирования. Точность регулировки ±0,5°. Т. Рудольфи

58886. **Влияние метода очистки глицериновой воды на дистиллируемость глицерина. Иродов М. В., Махиня В. М.,** Маслоб.-жир. пром-сть 1958, № 1, 18—23

Глицериновая вода (ГВ), полученная от безреактивного расщепления саломаса, кокосового и темного хлопкового масла, обрабатывалась различными способами (с применением ионообменных смол. активированного угля, серной к-ты, извести, железа) для максим. ее освобождения от находящихся в ней жировых в-в в растворенном и заэмульгированном виде, и полученный из нее технич. глицерин (I) подвергался дистилляции. Показано, что технич. I, полученный безреактивным расщеплением, может дистиллироваться без вспенивания, не требуя добавления I, полученного контактным расщеплением, и что появление в отдельных случаях пены при его дистилляции зависит от природы исходных жиров и от способа обработки ГВ. Наилучшие результаты по качеству и дистиллируемости технич. I и по качеству дистиллята получены при очистке нейтрализованной ГВ ионообменными смолами и при обработке кислой ГВ или кислого технич. I активированным углем. Нецелесообразно применение метода нейтр-ции ГВ известью, так как присутствие в I Са-мыл ведет к вспениванию при дистилляции и к образованию сложных эфиров. Г. Фрид

58887. **Развитие техники смешения и перемешивания. Везер** (Die Entwicklung der Misch- und Knettechnik. Waeser Bruno), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 9, 211—216 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

58888. **К вопросу о расчете впрыскиваемого пара на дезодорацию жиров. Товбин И. М., Файнберг Е. Е.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 16—17

Показан метод определения расхода впрыскиваемого пара, идущего на дезодорацию в аппаратах непрерывного действия. Расчет проведен для гидрогенизированных жиров по кол-ву отгоняемой стеариновой к-ты. Приведена таблица расхода впрыскиваемого на дезодорацию пара для разных остаточных давлений, т-р и конц-ий легколетучих в-в в дезодорированном жире. В. Кашников

58889. **Жиры для кондитерского производства. Фьюдж** (New, special fats for confectionery use?. Feuge R. O.), Candy Ind., 1957, 109, № 10, 21 42—43, 53 (англ.)

С помощью дилатометрич. метода исследованы жиры, применяемые в кондитерском произ-ве. Установлено, что жиры, подобные маслу какао, могут быть приготовлены этерификацией смесей олеиновой, пальмитиновой и стеариновой к-т или переэтерификацией их глицеридов с последующим фракционированием продуктов р-ции. Указано, что ацетоглицериды представляют собой пластичный, но не мажущийся твердый жировой продукт. В. Никифорова

58890. **К методике анализа порошкообразных жиров. Козин Н. И., Хомутов Б. Н.,** Ст. научн. работ Моск. ин-т нар. х-ва, 1957, вып. 10, 213—220

Предложена методика взятия навесок для анализа порошкообразных жиров. Около 15 *г* жира тщательно растирают, заливают 150 *мл* свободного от перекисей и альдегидов эфира и оставляют на 48 час. для настаивания в темноте при 10—15°. Затем р-р жира в эфире фильтруют и определяют среднюю величину навески жира, находящейся в 10 *мл* фильтрата, для чего отбирают 10 *мл* р-ра, отгоняют эфир на водяной бане (40—50°), остаток высушивают до постоянного веса при 135° в течение 15 мин. в токе CO_2 Для удаления остатков CO_2 колбочку продувают струей воздуха. Расхождение между отдельными порциями отбираемого эфирного р-ра в отношении содержания жира 0,01 *г*. Для определения перекисного числа из 10 *мл* эфирного р-ра жира отгоняют эфир, добавляют 10 *мл* хлороформа и к полученному р-ру жира — 15 *мл* безводн. CH_3COOH. Дальше ведут анализ по общеизвестным правилам. Кислотное число определяют добавляя 20 *мл* спирта к 20 *мл* фильтрата и титруя 0,1% р-ром NaOH. Предлагаемая методика взятия навесок жира дает возможность определять все физ-хим. показатели при удовлетворительном совпадении получаемых результатов. И. Вольфензон

58891. **Следы элементов в пищевых жирах. II. Колориметрическое определение железа и меди в оливковом масле. Вьоке, Пилар-Вилльягран. III. Применение микротехники Вейсца. Вьоке. IV. Выделение и спектрофотометрическое определение цинка. Вьоке, Пилар-Вилльягран** (Elementos trazas en grasas comestibles. II. Determinación colorimetrica de hierro y cobre en aceites de olivas. Vioque A., Pilar Villagrán del. III. Aplicaciones de la mikrotécnica de la «estufa anular» de Weisz. Vioque A. IV. Separación y determinación espectrofotométrica de cinc. Viojue A., Pilar Villagrán del), Microchim. acta, 1956, № 4—6, 804—811; Grasas y aceites, 1956, 7, № 4, 195—201; № 5, 239—242 (исп.; рез. франц., англ., нем.)

II. Из золы, полученной сжиганием 50 *г* оливкового масла в присутствии $Mg(NO_3)_2$, экстрагируют хлороформом Cu и Fe в виде комплексов, напр., с дитизоном или *о*-оксихинолином. Cu и Fe определяют колориметрич. способом с помощью Na-диэтилдитиокарбамината и *о*-фенантролина. Этим методом можно открыть 100 γ Fe и 1 γ Cu с ошибкой 10 и 20% соответственно.

III. Al, Cu, Fe, Mn, Sn и Zn определяют в пищевых жирах при помощи способа Вейсца (см. РЖХим, 1954, 36391; 1955, 46081). Полуколичественно можно определить ⩾5—10 ч. Fe на 1 млн. ч. масла.

IV. Небольшие кол-ва Zn (2—5 γ) в жирах, напр. в оливковом масле, определяют следующим способом: образец масла сжигают в присутствии $Mg(NO_3)_2$, Cu и Fe отделяют в виде комплексов с дитизоном или оксихинолином (см. ч. II). Водн. слой доводят до pH 5,5 прибавлением NH_4-тартрата, обрабатывают диэтилдитиакарбаминатом Na и экстрагируют $CHCl_3$. Экстракт встряхивают с 0,5 н HCl для того, чтобы перевести Zn-соль в водн. фазу, которую затем обрабатывают дитизоном и определяют поглощение при 535 *мμ*. Точность метода ± 15%. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 10149. И. Гонсалес

58892. **Карнаубский воск — синтетические воски. Швейсхеймер** (Carnaubawachs — Synthetische Wachse. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 2, 47—48 (нем.)

Карнаубский воск (КВ), получаемый из листьев бразильской карнаубской пальмы (возраст ⩾10 лет), состоит в основном из эфира церотиновой к-ты (I) и

мирицилового спирта (II), а также свободных I и II, т. пл. 84°. Приведены данные о кол-ве КВ, которое можно получить от одной пальмы в течение года, данные, характеризующие экспорт КВ из Бразилии и т. д. Указаны торговые марки рафинированных сортов КВ. Приведены также данные о синтетич. восках и заменителях КВ, сведения о конкурирующих на рынке с КВ других естественных восках. Рассмотрены важнейшие виды изделий, произ-во которых осуществляется на базе КВ. Р. Левитанайте

58893. **Современные виды сырья в промышленности восков.** Слейс (Moderne grandstoffen voor wasverwerkende industrieen. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1956, 55, № 1763, 4, 6—7; № 1764, 24—26 (гол.)

58894. **Современные неионогенные эмульсии, дающие глянцевые покрытия без полирования.** Заппер (Moderne nichtionagene Selbstglanzemulsionen. Sapper Wolfgang), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 4, 99—101 (нем.)

На основе существующих неионогенных восковых эмульгаторов (ВЭ) (продукты присоединения окиси этилена к спиртам) найден новый ВЭ 2106, изготавливаемый в виде пасты. Он повышает способность эмульсий (Э) смачивать и растекаться по поверхности. В качестве добавки к Э рекомендован высокодисперсный поливинилацетат, значительно повышающий механич. прочность покрытий, устойчивость их по отношению к H_2O и сообщающий им другие практически ценные свойства. Р. Левитанайте

58895. **К вопросу о непрерывном процессе производства мыла по Маццони.** Штейн (In legătură cu procedeul Mazzoni de prelucrare conitinuă a săpunurilor fierte. Stein S.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 5, 10—13 (рум.)

Дан крит. обзор метода Маццони с указанием его преимуществ перед другими методами произ-ва мыла. А. Марин

58896. **Сокращение времени нагрева мыла при нагреве излучением.** Уэтт, Олбрайт (Cut soap cooking time to less than half with radiant heat burners. Wett Theodore W., Albright R. L.), Chem. Process., 1957, 20, № 4, 178 180 (англ.)

При нагреве открытым пламенем газовых горелок Ca-мыла для приготовления смазок наблюдается прогорание котла, подгорание мыла с образованием нежелательных продуктов. Для устранения этих дефектов предложена новая система нагрева ИК-лучами, которые излучаются окружающим каждую горелку огнеупорным шаром, нагретым до 1270°. Котлы с мылом нагреваются равномерно и за более короткое время, чем открытым пламенем. Ф. Неволин

58897. **Преимущества сварки 60%-ного хозяйственного мыла прямым методом.** Комардин Н. Т., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 41

Указано что преимущества этого метода состоят в сокращении времени варки мыла, расхода пара, увеличении производительности основных котлов в два раза. Ф. Неволин

58898. **К вопросу варки туалетной основы из расщепленных жиров.** Иродов М. В., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 21—23

Указано, что для улучшения цвета туалетного мыла, сваренного из жирных к-т, полученных при безреактивном расщеплении жиров, следует проводить предварительную рафинацию низкосортных жиров, деаэрацию жира и воды, вести расщепление жиров непрерывным методом. На з-дах, где в автоклавах расщепляется смесь жиров, предназначенных для варки туалетной основы, кокосовое масло следует расщеплять отдельно, а полученную глицериновую воду обезжиривать либо длительным отстаиванием при < 10° или обрабатывать известью и р-ром глинозема и др. Полученный таким образом глицерин дистиллируется без вспенивания, а дистиллят по качеству приближается к требованиям ГОСТ'а. А. Зеленецкая

58899. **Туалетные мыла, не содержащие жирных кислот.** Слейс (Enige aspecten van de vetzuurloze toiletzeep. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1956, 55, № 1771, 217—218, 221—224 (гол.)

58900. **Применение фракционированных жирных кислот и фосфатов при изготовлении мыл для морской воды.** Тюм (Het gebruik van gefractioneerde vetzuren en fosfaten bij de vervaardiging van zeewaterzepen. Tum Jon.), Oliën, vetten en zeep, 1956, 40, № 20, 307—309 (гол.)

58901. **Мыло с ДДТ.** Галинский (Mydło z azotoksem. Galiński Karol), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 2, 93—94 (польск.)

Обсуждаются свойства мыла с ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтаном), выпускающимся в Польше под названием «азотокс». Н. Любощиц

58902. **Синтетические моющие средства и мыла. Годичный обзор.** Снелл (Syndets and soaps. I/EC annual reviews. Shell Foster Dee), Industr. and Engng. Chem., 1958, 50, № 1, A41—A43 (англ.)

Экономический обзор за 1957 г., в котором показан дальнейший рост синтетич. моющих средств и уменьшение произ-ва мыла. Но последнее занимает доминирующее положение в качестве моющего средства в промышленных прачечных вследствие более низкой цены мыла. Для туалетных целей также применяется преимущественно жировое мыло. Указывается на дальнейший рост произ-ва синтетич. глицерина, хотя одновременно производится 42 000 *т* пентаэритрита, заменяющего глицерин в произ-ве алкидных смол. Во взрывных работах глицерин частично заменен композициями, основанными на нитрате аммония или органич. нитратах и жидком кислороде. Ф. Неволин

58903. **Достижения в развитии моющих средств.** Ресагган (Advances in detergency. Resuggan J. C. L.), Dairy Inds, 1957, 22, № 4, 331—332 (англ.)

Обзор по вопросу использования новых моющих средств для мойки оборудования на молочных з-дах. Н. Бойко

58904. **Детергенты из сахаров.** Швейсхеймер (Detergents aus Zucker. Schweisheimer W.), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 12, 336, 368, Zucker, 1957, 10, № 24, 543—544 (нем.)

Приведены краткие сведения о состоянии научных работ по получению детергентов из сахаров. Описано применение эфиров сахаров в пищевой, косметич. и фармацевтич. пром-сти, их свойства и преимущества. Г. Шураев

58905. **Высокоактивные диалкилоламиды.** Пью (High active dialkylolamides. Pugh A. T.), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 12, 557—559 (англ.)

Производные различных этаноламинов и жирных к-т добавляют в детергенты для стабилизации пены. Рассмотрены наиболее растворимые соединения этого типа, главным образом диалкилоламиды, их свойства и применение при изготовлении жидких детергентов. А. Емельянов

58906. **Сульфированные спирты жирного ряда.** Барбера, Буснелли (Alcoli grassi solfonati. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1956, 70, № 12, 1167—1172 (итал.)

58907. **Синтез консервирующих, дезинфицирующих, смачивающих и поверхностноактивных веществ из группы четвертичных аммониевых солей.** Эрекаев В. П., Герчук М. П., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 666

Разработан метод производственного получения чет-

вертичных аммониевых солей из смеси высокомолекулярных спиртов, получающихся окислением нефтяных парафиновых углеводородов $C_{10}-C_{30}$. Из этой смеси действием HBr получена смесь высокомолекулярных бромидов, которая при обработке третичными аминами образует смесь четвертичных аммониевых солей. Так, при обработке смесью высокомолекулярных бромидов пиридина получена смесь алкилпиридинийбромидов; при обработке диэтилбензиламина — смесь диэтилалкилбензиламмонийбромидов. При обработке смеси спиртов металлич. Na с последующей обработкой алкоголятов β-диэтиламинохлорэтаном получена смесь диэтил-(β-алкоксиэтил)-аминов, которая при обработке бензилхлоридом давала смесь диэтил-(β-алкоксиэтил)-бензиламмонийхлоридов. Приготовленные смеси снижают поверхностное натяжение воды и обладают высокой смачивающей способностью.

А. Зеленецкая

58908. **Испытание дезинфицирующих мыл. Штейнфатт** (Prüfung von desinfizierenden Seifen. Steinfatt Fritz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 4, 93—94 (нем.; рез англ., франц., исп.)

1 ч. измельченного в стружку мыла размачивают 2 часа в 9 ч. воды при 45°, после чего полученный р-р мыла вспенивают. В полученную пену вносят определенное кол-во испытуемой культуры микроорганизмов. Оценку состояния их проводят при 20—25° по истечении 2, 4 и 6 мин. При испытании жидких дезинфицирующих мыл берут смесь 1 ч. мыла и 2—4 ч. H_2O.

Р. Левитанайте

58909. **О поверхностноактивных свойствах моющих средств. Николеску. Ионеску** (Asupra unor proprietăţi tensioactive ale detergenţilor. Studiul detergeniului izooctibenzen-sulfonat de sodiu. Nicolescu I. V., Ionescu Olga), An. Univ.. «C. J. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 15, 103—108 (рум.; рез. русск., франц.)

Результаты исследования поверхностноактивных свойств Na-изооктилбензолсульфоната, влияния хим. строения некоторых углеводородов (тетралина, декалина, изооктилбензола) на поверхностные свойства р-ров моющих средств (поверхностное натяжение, коэф. распределения.

А. Вавилова

58910. **Действие конденсированных фосфатов при ополаскивании белья. Шустер** (Die Wirkung kondensierter Phosphate im Spülbad. Schuster Karl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 16, 451—455 (нем.; рез. англ., франц., исп.),

Установлено, что неправильно проведенный процесс ополаскивания является источником отложения Ca-солей на белье и моющей аппаратуре. Конденсированные фосфаты устраняют старые отложения, препятствуют образованию новых, вытесняют из белья остатки мыла и моющих средств, сообщая ему шелковистость, способность к всасыванию и хороший внешний вид. Высокое содержание фосфатов в моющих средствах не исключает применения конденсированных фосфатов при полоскании. Низкая т-ра ополаскивания способствует отложению Ca-солей.

Г. Шураев

58911. **Адсорбция карбоксиметилцеллюлозы в процессе стирки. Штюпель** (Über das Absorptionsverhalten von Natriumglykolat im Waschprozess. Stüpel H.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 10, 1009—1011 (нем.; раз. англ., франц., исп.)

Показано, что Na-карбоксиметилцеллюлоза (I) в процессе стирки адсорбируется не на волокне, а на загрязнениях. Для доказательства использован акридиноранж-флюорохром (II), который, реагируя с I, дает специфич. красно-оранжевую окраску в УФ-свете. Это свойство II ясно проявляется в водн. р-рах различных конц-ий I, независимо от остальных моющих средств. При всех вариантах исследовани загрязненные места ткани в присутствии I обнаруживали характерное свечение. Такое же явление наблюдается в отсутствие ткани на загрязненных местах других предметов. Исследования методом радиоактивных изотопов подтвердили эти выводы.

Г. Шураев

58912. **Унификация методов анализа моющих средств. Зегессер** (Vereinheitlichung der Analyse von waschaktiven Substanzen. Segesser A. von), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 11, 962 (нем.)

Обсуждается вопрос о нормировании методов анализа в рамках существующего Международного комитета по детергентам.

Г. Шураев

58913. **Методы оценки поверхностноактивных средств. Ендращик** (Metody oceny środków powierzchniowo czynnych. Jędraszczyk H.), Przem. włókienniczy, 1956, 10, № 5, Biul. Inst. włokiennictwa, 10 (польск.)

58914. **Качественное и количественное определение полиалкиленоксидов посредством тетрафенилбората натрия. Ней** (Der Nachweis und die quantitative Bestimmung von Polyalkylenoxyden mit Natriumtetraphenyloborat. Neu R.), Fette, Seifen, Anstriechmittel, 1957, 59, № 10, 823—826 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Метод основан на способности полигликолевых эфиров (I) образовывать соли оксония с минер. к-тами; с некоторыми реактивами эти соли дают выпадающие из р-ров осадки. Этим методом исследовались 8 образцов I с мол. в. 200—12 000. При нагревании водн. р-ров I в кол-ве $\sim$ 50 γ с р-ром $BaCl_2$ и добавлении р-ра $(C_6H_5)_4BNa$ сразу образуется хлопьевидный осадок. При 10 γ I выпадение осадка наблюдается через 15 час. Подобно $BaCl_2$ ведут себя $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ и $MgSO_4$, с помощью которых 50 γ I с мол. в. 200 обнаруживаются немедленно. $MgSO_4$ дает осадок с 10 γ I с мол. в. 1000 через 15 час., ацетат Cd и $Al_2(SO_4)_3$ дают эту р-цию с I с мол. в. $>$ 620. Метод применим также к неионогенным в-вам, к в-вам с полиэтиленоксидной цепью и эфирам жирных к-т и сорбита.

Г. Шураев

58915. **Электрономикроскопическое исследование растворов моющих средств, высушенных сублимированием в замороженном состоянии. Керен, Рёш** (Untersuchungen gefriergetrockneter Waschmittellösungen im Elektronenmikroskop. Kehren M., Rösch M.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 11, 1295—1300 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовались р-ры тетрадецилового спирта, сконденсированного с 5 молями окиси этилена очищ. алкилбензолсульфоната Na, додецилсульфата Na и лаурата Na в конц-ии 10^{-2} моля при увеличении 7900. Каждое из в-в исследовалось на трех видах различно обработанной фольги как носителе. Приведены фотоснимки этих в-в, из которых видно, что неионогенные в-ва образуют исключительно точечные структуры; анионактивные, наоборот, тонкие сетчатые, отличающиеся в деталях в зависимости от рода фольги.

Г. Шураев

58916. **Флотационные свойства эфирных (полынных) масел из местного сырья Скормина** Р. А., КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 5 (16), 15—20 (рез. каз.)

Проведено исследование трех полынных эфирных масел (цитварного, полыни заилийской и полыни однолетней), показавшее, что по своим вспенивающим свойствам эти масла не уступают стандартному пенообразователю — сосновому маслу.

С. Вирезуб

58917 П. **Самофильтрующий прибор для извлечения растительных масел. Кастельянос** (Selbsttätig filterndes Gewinnungsgerät für pflanzlichen Öl. Castellanos Eduardo Francisco Buendia) [Maquinaria Espanola Oleicola Maeso S. L.]. Пат. ФРГ 956538, 17.01.57

Самофильтрующий прибор (даны схемы) для извлечения растительных масел состоит из резервуара, внутри которого на обеих сторонах главного приводного вала прикреплены крыльчатки, снабженные на концах лопатками для перемешивания и отжима обрабатываемого материала. Нижняя часть резервуара имеет большое число отверстий, в которые вставлены так называемые поршни в форме гребешков, работающие как маленькие всасывающие и нагнетательные насосы. Эти поршни снабжены штоками, которые соединены эксцентриком с главным приводным валом. Поршни, имея возвратно-поступательное движение, непрерывно очищают пропускные отверстия и дают возможность сливаться выделившемуся маслу. Внутри резервуара имеется система труб для обогревающей воды. Прибор можно передвигать при помощи колес, снабженных шинами. Е. Киселева

58918 П. **Способы улучшения высыхаемости масел, выделенных из растений вида *Ongokea*. Кауфман** (Verfahren zur Verbesserung der Trocknungsfähigkeit des fetten Öles aus Onguekoa-Arten. Kaufmann Hans P.), Пат. ФРГ 958414, 21.02.57

Описаны способы улучшения высыхаемости масла (М) *Ongokea gore*, основанные на нагревании М с многоосновными органич. к-тами. Указано, что частично гидрированное М (ГМ) можно нагревать и с одноосновными органич. к-тами. Примеры: 1) 100 ч. М нагревают с 7 ч. малеинового ангидрида (I) при 180—190° в течение 3 час. 2) 50 ч. ГМ (йодное число 150) нагревают с 25 ч. канифоли и 0,15 ч. ($C_2H_3O_2Pb$ (II) или с 25 ч. к-т льняного масла и 0,15 ч. II при 195—200°, затем т-ру повышают до 210—215°, 3) 100 ч. ГМ нагревают с 7 ч. I при 180° в течение 7 час. Все вышеуказанные процессы проводят в атмосфере CO_2. Р. Левитанайте

58919 П. **Аппарат для растапливания жиров при низкой температуре** (Apparecchio per la fusione a bassa temperatura ed il gocciolamento dei grassi. Herbst Ernst). Швейц. пат. 312196, 29.02.56.

Предлагается аппарат с электроподогревом для растапливания жиров, состоящий из перфорированных пластинок, расположенных в виде арок, над которыми находятся нагревательные элементы в виде электросопротивлений. Глыба жира загружается на эти подогревательные элементы, плавится и расплавленный жир сейчас же стекает через отверстия и щели между пластинками. Н. Млодзеевская

58920 П. **Окисление жирных кислот. Энглерт, Ричардс** (Oxidation of fatty acids. Englert Robert D., Richards Lawrence M.) [Tallow Research, Inc.]. Пат. США 2773094, 4.12.56

При окислении пальмитиновой, стеариновой, миристиновой и других насыщ. жирных к-т с 14—18 атомами С посредством 10—30%-ной HNO_3 получается смесь моно- и двуосновных карбоновых к-т с меньшим числом углеродных атомов. Максим. условия процесса: мол. соотношения HNO_3 к смеси жирных к-т от 4 : 1 до 30 : 1, т-ра 170°, давл. 7 *атм.* Монокарбоновые к-ты отделяют из реакционной смеси перегонкой, а двуосновные к-ты извлекают р-рителями, напр. метилизобутилкетоном, метил-*н*-амилкетоном, этилбутилкетоном. Даны схема и описание установки. Н. Кологривова

58921 П. **Выделение холестерина из неомыляемой части шерстяного жира. Миякава, Накаока** (Miyagawa Takaaki, Nakaoka Tatsumi) [Хасэба Есинори]. Японск. пат. 5533, 2.09.54

Неомыляемую часть шерстяного жира нагревают с $(CH_3)_2CO$, $CH_3COC_2H_5$ или $(C_3H_7)_2CO$ и охлаждают; получают спирт жирного ряда с высокой т-рой плавления. Фильтрат обрабатывают двуосновной к-той (щавелевой, янтарной, малеиновой или фталевой) с выделением продукта присоединения спиртов жирного ряда и к-ты с более низкими т-рами плавления. Маточную жидкость нейтрализуют NH_4OH; NH_4-соль и р-ритель удаляют, остаток кипятят с CH_3OH и охлаждают с выделением изохолестерина и спиртов терпенового ряда, затем маточный р-р охлаждают до 0° с выделением холестерина. Э. Тукачинская

58922 П. **Обработка гранулированного мыла. Итон** (Treatment of soap particles. Eaton Stanley L.) [The Procter and Gamble Co.]. Пат. США 2776943, 8.01.57

Высушенное гранулированное или порошкообразное мыло, приготовленное по жировой рецептуре, содержащей небольшое кол-во жирных к-т кокосового масла или совершенно не содержащей их, при введении в теплую воду образует труднорастворимые массы или агрегаты. Патентуется способ получения легкосыпучих порошков, не обладающих указанным недостатком. Для достижения этого эффекта необходимо, чтобы исходный порошок содержал $\geqslant$1,5% силиката. Поверхность частичек порошка при перемешивании его обрызгивают небольшим кол-вом жирных к-т, содержащих 8—14 атомов С (жирные к-ты кокосового масла или синтетич. жирные к-ты). Из жирных к-т и силиката образуется комплекс, уменьшающий тенденцию порошка к комкованию. Пример. 98 ч. гранулированного 74%-ного мыла, содержащего 11% силиката Na, 6% $Na_4P_2O_7$ и 8% влаги, обрабатывают распылением 2 ч. жирных к-т кокосового масла во вращающемся барабане. Т-ра мыла во время обработки $\sim$40°, а т-ра жирных к-т $\sim$50°. Ф. Неволин

58923 П. **Моющее и дезинфицирующее средство. Копп** (Cleaner-santitizer. Kopp Marvin) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2742434, 17.04.56

Патентуется моющее и дезинфицирующее порошкообразное средство, состоящее (в ч.) из 10—35 водорастворимого неионогенного моющего средства (МС), 0,5—5 водорастворимого четвертичного аммониевого соединения, 0,001—0,2 оптич. отбеливателя типа сульфоната стильбена и 50—85 неорганич. щел. солей. Моющее средство готовят механич. смешиванием указанных компонентов. Примерные рецептуры (в ч.): 1) жидкое МС (продукт конденсации 1 моля нонилфенола с 8 молями окиси этилена) 15; бензилтриметиламмонийхлорид (I) (50%-ный р-р) 2,5; Na_2CO_3 80; *бис*-(2-морфолино-4-анизидино-1,3,5-триазил-(6))-4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфонат Na (II) 0,1; твердое МС (продукт конденсации 1 моля смоляных к-т с 50 молями окиси этилена) 30; I 1,5; тетрапирофосфат Na 30; Na_2SO_4 37; II 0,1; 3) жидкое неионогенное моющее средство 15; I 1,5; тетрапирофосфат Na 25; метасиликат Na 5; Na_2SO_4 42; тамол (сульфированный продукт конденсации формальдегида с нафталином) 7; карбоксиметилцеллюлоза 3; *бис*-(диоксиэтиламинобензоил)-4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфонат Na 0,1. Ф. Неволин

58924 П. **Способ уменьшения содержания непрореагировавших жирных спиртов при получении сульфонатов жирных спиртов. Герлов** (Verfahren zur Minderung des Anteils nicht umgesetzten Fettalkoholes bei der Herstellung von Fettalkoholsulfonaten. Gerloff Willi). Пат. ГДР, 12226, 9.10.56

Способ заключается в том, что спирты, не прореагировавшие при сульфировании их серной или хлорсульфоновой к-тами, превращают в алкиларилсульфо-

наты конденсацией с производными бензола, нафталина или другими в-вами ароматич. ряда в присутствии H_2SO_4 с последующей нейтр-цией щелочью. Примеры: 1) 114 вес. ч. смеси жирных спиртов ($C_{10} - C_{20}$) сульфируют 110 вес. ч. 96%-ной H_2SO_4 при 35—45°. Продукт р-ции конденсируют с 23 вес. ч. толуола в присутствии 250 вес. ч. 80%-ной H_2SO_4 при ~65°. После расслоения и отделения продукт конденсации вторично сульфируют 100 вес. ч. 20%-ного олеума при 25—30° и нейтрализуют NaOH. 2) 114 вес. ч. жирных спиртов ($C_{10} - C_{20}$) сульфируют 150 вес. ч. 96%-ной H_2SO_4 при 35—45°. Продукт р-ции конденсируют с 28 вес. ч. монохлорбензола в присутствии 165 вес. ч. 80%-ной H_2SO_4 при 65°. После расслоения и отделения продукт конденсации нейтрализуют NaOH.

Н. Фрумкина

58925 П. Неслеживающиеся моющие композиции, состоящие из алкиларилсульфонатов. Льюис, Стейнер (Non — caking alkyl aryl sulfonate detergent compositions. Lewis Allen H., Stayner Richard D.) [California Research Corp.]. Пат. США 2773833, 11.12.56

Патентуется твердая моющая композиция, не слеживающаяся при хранении, состоящая из 10—95 ч. Na-соли моноалкилбензолсульфоновой к-ты и неорганич. наполнителей и 0,5—10% от веса композиции Na-бензолмоносульфоната или Na-толуолмоносульфоната. Последние соединения устраняют слеживание продукта.

Ф. Неволин

58926 П. Синергические составы, содержащие растворимую в спирте фракцию растительного лецитина. Джулиан, Айвсон, Радлов (Synergistic compositions of matter comprising the alcohol-soluble moiety of vegetal lecithin. Julian Percy L., Iveson Herbert T., Radlove Sol B.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2773771, 11.12.56

Предлагаются синергич. смеси с улучшенными эмульсионными и поверхностноактивными свойствами, состоящие из 10—35% растворимой в спирте фракции растительного лецитина и 65—90% в-в с гидрофильными или липофильными группами (смесь моно- и диглицеридов или модифицированные растительные масла, гидроксилированные в присутствии низших карбоновых оксикислот до снижения йодного числа до 20 или частичные эфиры ангидридов шестиатомных спиртов с жирными к-тами).

А. Емельянов

58927 П. Кристаллические поверхностноактивные вещества (Produit cristallisé a activite de surface) [Consortium de Produits Chimiques et de Synthèse]. Франц. пат. 1111702, 5.03.56

Патентуются поверхностноактивные в-ва в кристаллич. форме — щел. соли *н*-гептилсульфосукцината (I). Для получения этих продуктов нагревают при перемешивании до 130—135° малеиновую к-ту 590 ч., *н*-гептанол 1195 ч., толуол 1075 ч. и конц. H_2SO_4 5 ч. до постоянного кислотного числа реакционной смеси, Затем отгоняют толуол и избыток *н*-гептанола нейтрализуют полученный эфир разб. р-ром соды. Получают 1495 ч. гептилмалеата в виде бесцветной жидкости с коэф. омыления 348. Загружают в стальной автоклав 156 ч. н-гептилмалеата, 128 объемов р-ра $NaHSO_3$ (44 ч. $NaHSO_3$ в 100 *мл*) и 137 ч. 95%-ного этилового спирта. Нагревают в течение 4 час. при 100°. Затем охлаждают и удаляют продукт из автоклава. Полученный р-р оставляют на ночь на льду. I кристаллизуется в виде белых листочков, не обладающих постоянной т-рой плавления, коэф. омыления 269, содержание серы 7,69%. Растворимость в холодной воде 1%, а при 90° — 20%. I обладает хорошей смачивающей и пенообразовательной способностью, устойчив в жесткой воде. Поверхностное натяжение 1%-ного р-ра 24—26 *дин/см*. Смешением I с содой получают хорошее моющее средство для хлопчатобумажных тканей. Из I прессованием при 70° получают моющее средство (в виде кусков) для туалетных целей.

Ф. Неволин

58928 П. Очищенные полиэтиленовые эфиры алкилфенола. Штольц (Purified polyethenoxy alkylphenyl ethers. Stoltz Emil M.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2778854, 22.01.57

При конденсации алкилфенола с окисью этилена получаемый детергент имеет темную окраску, так как в условиях р-ции окись этилена разлагается на этилен и кислород, который окисляет фенол с образованием хиноидной структуры. Для осветления продукта его обрабатывают H_2O_2, разрушающей хиноидную структуру.

Ф. Неволин

58929 П. N-высшие алкил-4-карбоксипирролидоны-2 и композиции, их содержащие. Мудрак (N-higher alkyl-4-carboxy-2-pyrrolidones and compositions therewith. Mudrak Anton) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2757125, 31.07.56

При кипячении (3—4 часа, 180—200°, с удалением воды) итаконовой к-ты с различными *н*-алкиламидами получены соответствующие N-алкилпроизводные 4-карбоксипирролидона-2 (I). Приведены [*н*-алкил, т-ра плавления (из ацетонитрила), соответственно]: лаурил, 74—75°; *н*-гексадецил, —; *н*-тетрадецил, 75,5—76,5°; *н*-децил, 63—65°; октадецил, 55—57°. При взаимодействии I с разб. NaOH получены Na-соли I, при 6-час. кипячении с CH_3OH в присутствии H_2SO_4 соответствующие эфиры, а с $SOCl_2$ — хлорангидриды. Нагревание метилового эфира, I (алкил-лаурил) с 10%-ным избытком моноэтаноламина при 150—160° приводит к N-лаурил-4-этанолкарбамидпирролидону-2, т. пл. 71—74°. Все полученные I (*н*-алкил-$C_{10} - C_{18}$) являются хорошими противобактерицидными средствами и обладают поверхностноактивными свойствами. I, а также их соли, эфиры или амиды могут найти применение в качестве добавок в различные зубные средства и использоваться при получении детергентов в сочетании с другими поверхностноактивными в-вами анионного характера в кол-ве 0,5—15% от общего веса. Приведены новые рецептуры различных кремов, зубных порошков и мыл с применением I.

Н. Кологривов

58930 П. Некоторые соли имидазоловых карбоновых кислот, обладающие моющими свойствами, и метод их получения. Манхеймер (Gertain imidazoline alkanoic acid salts of certain detergent acids and process. Mannheimer Hans S.). Пат. США 2781351, 12.02.57

Предложены соединения ф-лы RC = N—CH₂—CH₂—N · (R′OH) (R′COOM) XR‴OCOR″, где R — углеводородный радикал с 4—18 атомами С (напр., $C_9H_{19} - C_{11}H_{23}$ — и т. д.); R′ — алифатич. или гидрозамещ. алифатич. группа с 1—4 атомами С, а также эти группы с 2—4 атомами С, содержащие одну кетогруппу или эфирную связь (напр., — CH_2 —, $CH_2CHOHCH_2$ —, — CH_2 — O — CH_2 —, — $CH_2CHOHOC_2H_4$ — и т. д.); R″ — алифатич. радикал с 6—18 атомами С или алифатич.-ароматич. радикал, включающий бензольные и нафталинные кольца, связанные с алифатич. радикалами, имеющими 6—18 атомов С; R‴ — алифатич. или гидроксизамещ. алифатич. группа с 1—12 атомами С, а также эти группы с 2—12 атомами С, содержащие по крайней мере одну эфирную или амидную связь; X — SO_3 — или — OSO_3 —; M — щел. металл. Патентуемые соединения получают взаимодействием 2 молей соединения ф-лы RC = NCH₂CH₂ — N (OH) (R′OM)R′COOM с 1—3 молями соединения ф-лы R″COOR‴XM при т-ре 40—95° и pH 7—9. Напр., 400 вес.

$C_{11}H_{23}C=N-CH_2CH_2N$ (OH) (C_2H_4OH) CH_2COONa в 600 вес. ч. воды нагревают до 60°. pH доводят до 12—13 добавлением NaOH. При непрерывном перемешивании в смесь добавляют 400 ч. соединения ф-лы $C_{11}H_{23}COOC_2H_4SO_3Na$ в 600 ч. воды. Затем в смесь при перемешивании добавляют 30—40 ч. 32%-ной HCl, понижая pH до 8,2—8,7, и продолжают перемешивание еще 10 мин. Образуется продукт ф-лы $C_{11}H_{23}C=N-CH_2\cdot CH_2-N(C_2H_4OH)(CH_2COONa)SO_3C_2H_4OCOC_{11}H_{23}$. Патентуемые продукты являются поверхностноактивными агентами и служат в качестве хороших детергентов и мягчителей. Они также могут использоваться как фунгициды и антисептики. С. Басс

58931 П. **Процесс приготовления шампуней** (Procédé de préparation de shampooings) [Pierre-Louis Georges Minne]. Франц. пат. 1130934, 13.02.57

Патентуется композиция на основе сусла злаков и пива, способствующая питанию волос, состоящая (в %) из пива и сусла 79, лаурилсульфата триэтаноламина 20 и альгината гликоля 1. Ф. Неволин

58932 П. **Стиральный порошок** (Poudre a'laevr) [René Brizard]. Франц. пат. 1130791, 12.02.57

Патентуется порошок, предназначаемый для стирки различных тканей, в том числе шерсти, шелка, найлона и для других бытовых целей. Рецептура порошка: 70—90 ч. алкиларилсульфоната натрия, 5—10 ч. арилалкилтетрапропилбензола, 2—6 ч. безводн. пирофосфата натрия, 2—6 ч. триполифосфата. Порошок приготовляют простым смешением ингредиентов. Ф. Неволин

58933 П. Процесс **стирки белья в холодной воде и применяемые при этом специальные детергенты.** Бель (Procédé de lavage du linge a l'eau froide, et les produits détersifs spéciaux utilisés avec ce procédé. Beal André). Франц. пат. 1115755, 30.04.56

Стирку белья в холодной воде производят как ручным, так и машинным способами и, в зависимости от загрязненности белья, в одну или в две стадии. При сильно загрязненном белье предложено вести процесс в две стадии, применяя: в 1-й стадии смесь (в ч.) сульфированных жирных амидов 12—25, и щел.: карбоната 20—35, тринатрийфосфата 12—20, гексаметафосфата 0—10, полифосфата 0—5, пирофосфата 0—15, мыла 0—15, щел. силиката 0—10, алифатич. алканоламинов; во 2-й стадии применяют: смесь (в ч.) Na-соли этилендиаминотетрауксусной к-ты 0—5, жирных сульфированных амидов 12—25, щел. карбоната 20—40, тринатрийфосфата 0—10, динатрийфосфата 0—10, пирофосфата 0—20, бората 0—10, мыла 0—10, силиката 0—5, солей надкислот 0—7 и карбоксиметилцеллюлозы 3. При стирке в одну стадию употребляют смесь всех перечисленных в-в. 1-ю стадию проводят в течение 10 мин., 2-ю 15—20 мин. При стирке в одну стадию процесс занимает 15—20 мин. Для всех составов pH изменяется в пределах 9,4—9,6. Н. Млодзеевская

См. также: Йодометрич. определение перекисных чисел 57238

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

58934. **Использование урожая сахарной свеклы и сахарного тростника.** Хасс (Future utilization of sugar crops. Hass H. B.), Internat. Sugar J., 1958, 60, № 710, 41—43 (англ.)

Сжатая характеристика способов использования сахарозы и отходов, получающихся при возделывании и переработке свеклы и тростника: обработка жома и багассы аммиаком для получения белкового корма для животных; разнообразные процессы сбраживания мелассы, вплоть до выработки антибиотиков; получение высокополимерных соединений из сахарозы (искусств. смолы, декстран и др.), получение детергентов, горючего, взрывчатых в-в, р-рителей и пластификаторов, токсически действующих в-в, воска, производных целлюлозы и др. Г. Бенин

58935. **Сахарная промышленность Воронежской области и ее задачи.** Каниболоцкий Н. К., Бальцер Е. Б., Вестн. совнархоза, 1958, № 2, 12—16

58936. **Номограммы вязкости сахарных растворов и меласс.** Силин П. М., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1957, № 1, 73—76; Сахарная пром-сть, 1957, № 12, 37—40

Даны удобные для практич. пользования номограммы вязкости сахарных р-ров и меласс; для вязкости сахарных р-ров применено у-ние И. Н. Каганова в логарифмич. форме $\lg \eta = \lg A + B/TN$, где η — вязкость сахарного р-ра в пуазах, T — абс. т-ра, N — конц-ия сахара в мол. долях, A и B — постоянные величины; на номограмме вязкость нанесена в логарфмич. масштабе, а конц-ия сахара — в масштабе мол. долей; номограмма получается из прямых линий для различных т-р. При построении номограммы для вязкости мелассы по абсциссе (внизу) нанесены сухие в-ва, определенные рефрактометрически без разбавления в масштабе мол. долей сахарозы и, кроме того, тоже по абсциссе (вверху) нанесена т-ра (от 20 до 80°) в масштабе, близком к $1/T$. По ординате нанесена вязкость амелассы в *пуазах* в логарифмич. масштабе. Описываются примеры пользования номограммой для меласс при установлении режима работы в продуктовом отделении сахарного з-да. Г. Бенин

57937. **О патокообразовательном коэффициенте.** Зеликман И. Ф., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 4, 284—290

На основании новых данных о влиянии конц-ии несахаров на растворимость сахара автор указывает на некоторые неправильные представления ряда исследователей о зависимости патокообразовательного коэф. (К*п*) только от качества несахара. К*п* кормовой патоки, определяемый отношением процентного содержания сахара к процентному содержанию несахара, зависит также от содержания в патоке воды. Показано, что при разжижении патоки и доведения до состояния насыщения в отношении сахара, К*п* увеличивается. С понижением доброкачественности К*п* уменьшается. Выход патоки при переработке данного сиропа уменьшается с уменьшением доброкачественности патоки. А. Кононов

58938. **О влиянии pH на пептизацию пектиновых веществ.** Жура К. Д., Сахарная пром-сть, 1957, № 12, 53—55

Лабораторные опыты по выявлению влияния pH на пептизацию пектиновых в-в из свежей свеклы, поведения их при различных реакциях среды применительно к условиям на диффузии показали, что оптимум pH для миним. пептизации приближается к 6,5—6,7 (как и у нормального сока свеклы). Не рекомендуется пользоваться для диффузионного процессы барометрич. и особенно аммиачной водой, имеющими щел. р-цию; для этой цели лучше применять слабо подкисленную воду с pH 6,5—6,7. Г. Бенин

58939. **Выбор рационального типа диффузионной установки.** Борковский М. А., Сахарная пром-сть, 1958, № 1, 14—18

Для пяти установок (ротационная РТ-Смет, одноколонные БМА и Букау-Вольф, Олье и ДДС-Брюнихе-

Ольсен) рассмотрены основные технологич. и технико-экономич. показатели, эксплуатационные данные и сложность изготовления аппаратов. По технологич. показателям аппараты признаются равноценными; наиболее совершенным является аппарат Олье. По стоимости и металлоемкости преимущество у аппарата Брюнихе-Олсен. М. Гарденин

58940. **Расчет полезной емкости дефекатора прогрессивной преддефекации. Кац В. М.,** Сахарная пром-сть, 1958, № 1, 31—33

Дан расчет емкости котла предварительной дефекации (ПП) в случае прогрессивного возврата на ПП нефильтрованного сока 1-й сатурации. Показано, что для сохранения заданной продолжительности ПП при прогрессивном добавлении сатурационного сока в кол-ве 100% к объему диффузионного сока полезную емкость преддефекатора нужно увеличить на 42%, а не удваивать, как это считалось раньше. Г. Бенин

58941. **Вопросы развития сахаро-рафинадного производства. Клейман Б. М.,** Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 2—8

Соображения по вопросам соотношения кол-ва сахара-песка и сахара-рафинада, ассортимента сахара-рафинада и типов тары, типа и мощности производящего рафинад предприятия и технологич. схем произ-ва, которые необходимо учитывать при разработке перспектив развития сахаро-рафинадного произ-ва. М. Гарденин

58942. **Пена мелассы как один из особых отходов сахарного производства. Ваврннец** (A melaszhab, mint a cukorgyári lerakódások egy különös fajtája. Vavrinecz Gábor), Cukoriapr, 1957, **10**, № 7—8, 128—129 (венг.)

При переходе к очистке сока уменьшенным кол-вом извести толщина слоя пены над мелассой в хранилищах увеличилась с 10—30 *см* до 0,5—3 *м*. С целью выделения эмульгаторов пену многократно орошали водой и после каждого орошения спускали жидкость, скапливающуюся на дне сосуда после спадения пены, до получения р-ра светло-желтого цвета. Из спавшей пены выпадает осадок серо-синего цвета, а сама пена становится пепельно-серой. Приведены данные анализа осадка за 1935 и 1941 гг.; он состоит большей частью из выпадающих из сока при варке солей Са. При анализах жиры экстрагировали легкой фракцией бензина, для разделения к-т высушенное в-во разлагали HCl, фильтровали и промывали на фильтре, после чего высшие жирные к-ты вымывали со стенок сосудов, осадка и фильтра петр. эфиром. Из осадка после высушивания вымывали сапониновую к-ту горячим спиртом. Затем смесью спирта и 2% конц. HCl вымывали фуксиновую к-ту или вымывали горячим аммиаком фуксиновую и гуминовую к-ты. При использовании пены в качестве корма для скота необходимо обращать внимание на сильно колеблющееся содержание солей ядовитой сапониновой к-ты. Г. Юдкович

58943. **XI сессия Международной Комиссии по Унификации аналитических методов в сахарной промышленности (ICUMSA)** (XI Sitzung der Internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Methoden für die Zuckeranalyse (ICUMSA)), Zucker, 1955, 8; № 23, 516—523; № 24, 542—546; 1956, 9; № 1, 14—20; № 2, 42—45; № 3, 59—63; № 5, 107—109; № 6, 129—131; № 8, 186—194; № 9, 213—217; № 10, 250—252; № 11, 271—274; № 12, 296—299; № 13, 327—332; № 14, 352—354; № 15, 376—379; № 16, 398—399; № 17, 430—434 (нем.)

Приведены протоколы по 25 докладам, дискуссиям и решениям по ним, заслушанных на XI сессии в Париже 9—14 июля 1954 г. (в скобках указаны номера журналов, в которых они помещены). Темы докладов: Положения о работе сессии (23); Взвешивание, затаривание и взятие проб сахара-сырца (23); Определение содержания золы в сахаропродуктах (23); Определение редуцирующих сахаров (24); Стандартные методы определения активности адсорбентов, применяемых в рафинадном произ-ве (24); Исследование меласс и сахарных сиропов (24); Показатели преломления сахарных р-ров (1); Калибровка контрольных кварцевых призм (1); Метод оценки свекловичного сахара-сырца на способность рафинироваться (2); Метод оценки тростникового сахара-сырца на способность рафинироваться (2); Специфицирование и допуски реактивов, применяемых при анализах сахара (5); Определение цвета сахара (5); Методы поляризации разбавленных проб сахаропродуктов (6, 8); Определение сухого в-ва в сахаре и сахаропродуктах (9); pH сахаропродуктов (9); Анализы и оценка рафинада (10); Определение вязкости и поверхностного натяжения сахарных р-ров (11); Поправки на влияние свинцовых солей при поляризации сахарных р-ров (11); Определение рафинозы (12); Определение сахара в сахарной свекле (12); Оценка факторов, влияющих на порчу свеклы при хранении (13); Влажность сахара в зависимости от относительной влажности воздуха (14); Определение содержания металлов в сахаре (15); Продукты гидролиза крахмала (16); Определение неметаллич. несахаров в сахаропродуктах (17). Н. Гарденин

58944. **Промышленный объективный сахариметр с автоматической настройкой. Заика А. А., Литвак В. И.,** Сахарная пром-сть, 1957, № 5, 25—27

Конструкторским бюро Киевского з-да контрольно-измерительных приборов создан оптико-фотоэлектронный объективный автоматич. сахариметр СА конструкции В. И. Кудрявцева. Оптич. часть прибора состоит из осветителя, конденсора, поляризатора, модулятора, кварцевых компенсаторов и анализатора; система отсчета показаний включает осветитель, конденсор, нониус, шкалу, проекционный объектив и экран. Электрич. часть прибора скомплектована из фотоэлектрич. датчика, усилителя переменных токов, блоков питания и реверсивного электродвигателя. Диапазон измерения в градусах международной сахарной шкалы от —40 до +100 при допустимой погрешности показаний ± 0,1. Г. Бенин

58945. **Испытание автоматического сахариметра СА-1 системы Кудрявцева. Литвак И. М., Барабанов М. Н.,** Сахарная пром-сть, 1958, № 1, 44—45

Проверены устойчивость нулевой точки во времени, постоянство показаний в различных точках шкалы, влияние положения поляриметрич. трубки в камере прибора, поляризация р-ров сахарозы и выполнены сравнительные определения содержания сахара в продуктах свеклосахарного произ-ва. Полученные результаты показали, что прибор вполне пригоден для определения сахара в свекле, для анализа темноокрашенных продуктов произ-ва и что его можно рекомендовать для контроля сахарного произ-ва. М. Гарденин

58946. **Определение щелочности сахара-сырца при оценке его товарного значения. Шибель** (Die Rohzucker — Alkalitätsbestimmung bei der Handels-Untersuchung. Schiebel W.), Zucker, 1958, 11, № 3, 75—76 (нем.)

Принятый метод определения щелочности по изменению окраски фенолфталеина в р-ре испытываемого сахара, приготовленном на нейтр. воде, часто дает результаты, не сходящиеся с данными электрометрич. измерений pH этого р-ра. Рекомендуется метод, заключающийся в нанесении на увлажненный нейтр. водой сахар капель индикатора — 0,04%-ного спирто-

вого р-ра крезолового красного, который при pH 7,0 имеет желтую, а при pH 8,8 — пурпурно-красную окраску. Н. Гарденин

58947. **Прибор для определения цвета белого гранулированного сахара. Паркер, Бонд** (An apparatus for quality «grading» of white granulated sugar. Parker Wm. H., Bond G. M.), Internat. Sugar J., 1958, 60, № 710, 44—46 (англ.)

Описан прибор для оценки сахара оптически путем измерения фотоэлементом отраженного от поверхности сахара света, с определенной длиной волны. В этом приборе градуировка микроамперметра селенового фотоэлемента производится по свету, полученному от вольфрамовой лампы, пропущенному через светофильтр (10%-ный р-р $CuSO_4$) и отраженному под углом 45° от поверхности порошка MgO. После градуировки в такую же, как и с MgO, прямоугольную кювету помещают образец сахара и фиксируют показание микроамперметра. Каждому делению микроамперметра соответствует номер сорта сахара, установленному путем предварительных измерений стандартных образцов сахара. Прибор прост в работе и на одно определение требуется ~1 мин. Обращается внимание на необходимость получения постоянного напряжения источника питания вольфрамовой лампы и учета влияния размера кристаллов сахара на отражение света. Г. Бенин

58948. **Хроматографический полумикрометод для определения сахаров. Гарднер** (Kromatográfiás félmikrómódszer cukrok mennyiségi meghatározása. Gardner K. J.), Édesipar, 1956, május-június, 22—24 (венг.)

Для определений пользуются р-ром, содержащим после осаждения белков, ~10—50 *мг* суммарных сахаров в 0,2 *мл*. 0,2 *мл* р-ра наносят в центр круглой фильтровальной бумаги (Ватман № 3 ММ), центр бумаги после сушки прокалывают и вводят бумажный фитиль, который опускают в элюэнт, хроматографируют в атмосфере насыщ. паров элюэнта. Хроматограммы после сушки при 80—100° проявляют (40 *мг* бромкрезол пурпурового в р-ре 100 *мг* виннокаменной к-ты в 100 *мл* метанола и 7,5 *мл* 1%-ного р-ра буры), проявленные кольца хроматограммы и аналогично расположенные кольца глухого опыта вырезывают с полями ~1 *мм*, вымывают сахара капиллярным током элюэнта (до синей окраски) и в р-ре определяют сахар. Элюэнты: для декстрозы, смеси сахарозы и лактозы и патоки — 6 ч. *н*-пропанола, 1 ч. этилацетата и 3 ч. воды, хроматографируют 16 час. (разделяет 5 сахаров патоки). Для смеси сахарозы, декстрозы и фруктозы — 1 ч. HCOOH, 5 ч. *н*-бутанола и 5 ч. воды, проводится 4 последовательных хроматографирования. Проведены определения в модельных р-рах. Г. Юдкович

58949. **Новые методы быстрого определения влажности сухой диффузионной стружки. Цигльгенсбергер** (Neue Methoden zur Schnellwasserbestimmung in Trockenschnitzeln. Zieglgänsberger G.), Zuckererzeugung, 1958, 2, № 1, 21—23 (нем.)

Описаны два метода: 1. Метод высушивания навески стружки светлыми ИК-лучами. Прибор состоит из излучателя 250 *вт*, расположенного в 10—15 *см* над плоской или сферич. чашкой с навеской стружки. Длительность сушки 50 мин. Приведена диаграмма скорости высыхания при различном расстоянии между излучателем и чашкой. 2. Метод измерения относительной диэлектрич. постоянной — отношения емкости конденсатора, между обкладками которого находится испытуемое в-во, к его емкости при заполнении воздухом. Измерительная ячейка состоит из двух концентрически расположенных один в другом цилиндре, служащих обкладками конденсатора. Наружный цилиндр имеет диам. 150 *мм* и высоту 345 *мм*, а внутренний — диам. 110 *мм* и высоту 330 *мм*. Проба стружки в 500 *г*, отвешенная на технич. весах, помещается в кольцевое пространство между цилиндрами. Даны: электрич. схема включения и градуировочные кривые. Н. Гарденин

58950. **Зависимость между флуоресценцией и несбраживаемыми редуцирующими веществами в конечной мелассе тростниковосахарных заводов. Часть II. Сатлер** (The relationship between fluorescence and the unfermentable reducing substances in blackstrap molasses. Part II. Sattler Louis), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 692, 215—218 (англ.)

Исследования показали, что между интенсивностью флуоресценции р-ров мелассы и содержанием в ней несбраживаемых редуцирующих в-в имеется определенная зависимость. Измерением интенсивности флуоресценции р-ров мелассы, получаемой на одном какомлибо з-де, можно быстро проконтролировать качество мелассы. Однако данный метод не может быть распространен для анализа мелассы различного происхождения; в этом случае по-прежнему должен применяться существующий метод определения несбраживаемых редуцирующих в-в. Часть I. см. РЖХим, 1957, 65026. Г. Бенин

58951. **Техника производства гранулированного сахара. Уэбр** (Técnica para la fabricacion de azúcar a granel. Webre Alfred L.), Sugar, 1957, 52, № 5, 45, 46, 48, 59 (исп.)

Приведена технологич. схема и материальный баланс произ-ва гранулированного тростникового сахара, типичные для з-дов Кубы, выпускающих товарный сахар в гранулах размером 1,050 *мм* (размеры зерен полупродуктов: 0,243 *мм*, 0,350 *мм*, 0,506 *мм* и 0,730 *мм*). Л. Песин

58952. **О важности в химическом контроле определения количества сахарозы, находящейся в продуктовом отделении завода для расчета выхода сахара и сопоставления его с данными таблицы Уокера. Паранпан** (The importance in chemical control of determining the daily calculated m. tons suc. in b. house for the calculation of pp/T. Gross cans as compared with Walker's distribution table. Paranpan V. G.), Sugar News, 1957, 33, № 11, 579—583 (англ.)

Уокером составлена таблица для расчета по поляризации и доброкачественности тростниковосахарного сока выхода сахара из 1 *т* тростника. Даны рекомендации химикам з-дов, что следует делать, если фактич. данные еженедельного баланса сахара отличаются от данных таблицы Уокера (проверка на содержание сахара всех конденсационных вод, проверка весов, поляриметра, посуды и пр.). Г. Бенин

58953. **Результаты испытания головного образца быстроходной центрифуги ПН-1000. Терешин Б. Н., Пономаренко А. П.,** Сахарная пром-сть, 1958, № 1, 33—35

Изложены результаты испытания на сахарном з-де им. Сталина быстроходной центрифуги ПН-1000, изготовленной машиностроительным з-дом им. Фрунзе (г. Сумы). Диаметр барабана 1000 *мм*, высота 750 *мм*, емкость по утфелю 450 *кг*, число оборотов во время работы 1500 в мин., электродвигатель — четырехскоростной, короткозамкнутый; выгрузка сахара производится механич. ножом, усовершенствованным для безопасной работы. При фуговке желтого сахара 2-го продукта длительность цикла устанавливалась в пределах 12—14 мин., что давало производительность центрифуги, соответствующей переработке 4500 *ц* свеклы в сутки. При одинаковой продолжительности центрифугирования желтый сахар на быстроходной центрифуге имел доброкачественность на 1,0—1,2 ед.

выше и цветность на 10—15 ед. ниже, чем при применении саморазгружающейся центрифуги типа ПС-1000. Г. Бенин

58954. Прибор для определения концентрации или пересыщения при уваривании сахарных растворов. Часть I, II, III. Жени (An instrument for concentration or supsrsaturation recording of boiling sugar solutions. Part I, II, III. Genie G. V.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 708, 335—339; 1958, 60, № 709, 10—15; № 710, 35—37 (англ.)

Концентрация сахарных р-ров при их уваривании может быть измерена с помощью простого мостика Уитстона и двух термисторов, один из которых погружен в выпариваемый сахарный р-р, а второй — в воду, выпариваемую при том же давлении, что и сахарный р-р. Для непосредственного измерения коэф. пересыщения вместо конц-ии вводятся изменения в схему мостика. Рассмотрены термодинамич. ур-ния, опубликованные различными исследователями для определения повышения т-ры кипения сахарных р-ров, и описаны электрич. схемы трех приборов для измерения коэф. пересыщения сахарных р-ров и правила их установки при вакуум-аппаратах для варки утфелей различной доброкачественности. Г. Бенин

58955. Изменение способности набухания зерен крахмала, обработанных кислотой, при их хранении в сухом воздухе (наблюдения аминощелочной вязкости). Судзуки (Suzuki), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 207—208 (японск.)

Определением изменения вязкости аминощелочным методом клейстеров картофельного и пшеничного крахмалов (К), обработанных к-тами, при их хранении установлено, что картофельный К сильно снижает вязкость клейстера; такой К имеет повышенную кислотность, независимо от рода к-ты и времени ее воздействия; при промывании водой к-та не удаляется. Снижение вязкости может быть объяснено частичным гидролизом аминопектина в молекуле К. Пшеничный К при хранении не обнаружил изменения вязкости клейстера. Кислотность пшеничного К не изменяется в результате кислотной обработки и остается равной кислотности исходного продукта. Ким Су Ен

58956. Актуальные проблемы изучения картофеля. Вегнер (Aktuelle Probleme der Kartoffelforschung. Wegner Hans), Kartoffelbau, 1957, 8, № 7, 129—131; № 8, 142, 143; № 11, 215—216; № 12, 234—235 (нем.)

Рассмотрены требующие исследования проблемы по четырем областям (в скобках указаны номера журналов): 1) выращивание и хранение картофеля (№ 7); 2) высушивание картофеля с целью получения различных пищевых и кормовых продуктов (№ 8); 3) произ-во картофельного крахмала (№ 11); 4) различные способы обработки и переработки крахмала (№ 12). Н. Б.

58957. Реологические исследования картофельного крахмала. I. Вязко-эластические свойства крахмального клейстера. II. Свойства крахмала картофеля, производимого в различных районах Японии. Такахаси, Кихара (Takahashi Shizue, Kihara Yoshijiro), Нихон Ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 11, 665—670, 670—675 (японск.)

I. Приведены результаты исследований клейстеризации картофельного крахмала и свойств клейстера в зависимости от времени старения и температурных условий. Параллельно определялись вязкие и эластические свойства амилазы и амилопектина щел. методом. Показано, что вязкость клейстера и скорость старения в значительной степени изменяются при повышении т-ры и времени нагревания и после механич. воздействия (при разрушении структуры размешиванием, фильтрацией и т. п.). Клейстеры, имеющие недостаточную клейстеризующую способность, могут быть исправлены путем добавления к ним 1% (по весу) полиоксиэтиленсорбитанмоностеарата. Наоборот, при хорошо клейстеризующихся крахмалах такая добавка вызывает снижение вязкости клейстера, и он становится более подвижным. Исследования эластичности клейстеров в зависимости от т-ры позволили установить т-ру клейстеризации картофельного крахмала в 60°.

II. Крахмалы, полученные из картофеля различных районов Японии, исследовали химически на содержание P, K, Na и Ca и по окраске йодом. Одновременно определяли вязкость и эластичность их водн. и щел. клейстеров на реометре и амилографе Брабендера, а также их светопоглощение. Приведены результаты исследований. Показано, что хим. состав крахмала и физ.-мех. свойства его клейстеров различны в зависимости от мест произрастания картофеля. Ким Су Ен

58958. Очистка растворов осахаренного крахмала электролитическим методом. Мидзугути, Судзуки, Мотои, Хорикэ (Mizuguchi Jun, Suzuki Shuichi, Motoi Soichiro, Horike Ken'ichi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 249—253 (японск.)

Три гидролизата крахмала, полученных с помощью щавелевой к-ты, нейтрализовали хим., электролитич. и химико-электролитич. методами для определения наилучшего эффекта очистки. В гидролизатах спектрофотометрич. методом установлено 2 максимума поглощения в УФ-части: при 225 и 283 $m\mu$, присущие гидроксиметилфурфуролу. Нейтр-ция электролитич. методом дала наилучшие результаты по обесцвечиванию, в то время как хим. метод дает нарастание цветности. В первом случае спектр поглощения при 283 $m\mu$ исчезает вследствие восстановительных процессов. Кроме того, имеет место и удаление азотсодержащих в-в. Карамели, сваренные из очищ. сиропов, по цвету оказались наилучшими, когда сироп нейтрализовался электролитич. методом. Исчезновение спектра поглощения при 283 $m\mu$ происходит за счет восстановления в гидроксиметилфурфуроле группы —CHO в CH_2OH или вследствие конденсации группы —CHO. Ким Су Ен

58959. 5-(гидроксиметил)-фурфурол в кислотном гидролизате крахмала. Мидзугути, Судзуки, Мотои, Хорикэ (Mizuguchi Jun, Suzuki Shuichi Motoi Soichiro, Horike Ken'ichi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 445—449 (японск.)

Исследовались спектрофотометрич. и хроматографич. методами на присутствие гидроксиметрилфурфурола (I) гидролизаты крахмала, полученные с помощью щавелевой к-ты. Показано, что I образуется в гидролизатах из глюкозы и азотсодержащих в-в (аминокислот и белков). Присущий I спектр поглощения в ультрафиолетовой части и в 283 $m\mu$ при электролизе и обработке с Al — Hg исчезает вследствие необратимой реакции его восстановления (вероятно, группы —COH). При обратном окислении спектр этот уже вновь не появляется. Удаление I ионообменными смолами или другими абсорбентами весьма затруднительно. Ким Су Ен

58960. Влияние тепловой обработки на аромат, цвет и некоторые химические составные части кленового сиропа. Надхим Шовки Абдул-Вахаб, Ахмед Таха Хабиб (The influence of heat treatment on flavor, color and some chemical constituents of maple syrup. Nadhim Showki Abdul-Wahab, Ahmed Taha Habib, Brown H. D.),

Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1957, 69, 480—484 (англ.)

Кленовый сок уварен в открытом котле из нержавеющей стали с паровой рубашкой до уд. в. 1,316 и т. кип. 105°. Сироп укупорен в обычных луженых лакированных жестянках. Часть жестянок нагревали 2 часа в автоклаве при 121°. Через 2 года сироп, нагретый в автоклаве, содержал 2,6% редуцирующего сахара, контрольный 0,4%. Хроматографией на бумаге установлено исчезновение ксилозы в результате нагревания сиропа в автоклаве. Тепловая обработка изменила слабую янтарную окраску сиропа в темно-янтарную. Нагретые в автоклаве образцы содержали 0,0015% фурфурола и 0,032% гидроксиметилфурфурола, контрольные, соответственно, 0,003 и 0,013%. Усиление окраски и аромата при нагревании объяснено накоплением гидроксиметилфурфурола из фурфурола и отчасти за счет разложения гексоз. Дегустаторы предпочли сироп, обработанный нагреванием, в особенности смесь его с равным кол-вом сиропа сахарозы, аналогичного уд. веса. Вид тары не влиял на аромат, цвет и хим. состав сиропа.

А. Кононов

58961 К. **Серия руководств по сельскому хозяйству. № 134. Производство кленового сиропа. Уиллитс** (Maple-sirup producers manual. Willits C. O. Agric. Handl. U. S. Dept Agric., 1958, № 134, 80 pp., ill.) (англ.)

58962 Д. **Исследование процесса 1 сатурации в оросительном абсорбере. Степаненко И. Д.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1958

58963 Д. **Изучение характера реакций, приводящих к образованию меланоидинов с оптимальными органолептическими свойствами при нагревании смеси глютамата натрия и глюкозы. Керебиньски Чеслав**, Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1958

См. также: 40 лет сахарной пром-сти в СССР 56317

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

58964. **Обезвоживание дрожжей на вакуум-фильтре. Кретинин Ф. С.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 2, 35—36

Описана схема работы непрерывно действующего вакуум-фильтра, смонтированного на Ленинградском дрожжевом з-де. Обезвоживание дрожжей осуществляется под влиянием разности давления. Производительность вакуум-фильтра 750—800 *кг* прессованных дрожжей в час. Г. Н.

58965. **Об очистке засевных дрожжей фосфорной кислотой. Кучер** (Beitrag zur Reinigung von Anstellhefen mit Phosphorsäure. Kutscher U.), Brauerei, 1955, 9, № 78—79, 564—566 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 39651.

58966. **О веществах, содержавшихся в дрожжевых клетках. Линдеман** (Über die Inhaltsstoffe der Hefezelle. Lindemann Max), Brauwelt, 1955, B95, № 45/46, 752—754 (нем.)

Рассмотрен вопрос о содержании в клетках дрожжей, применяемых в бродильной пром-сти, белков и продуктов их гидролиза, аминокислот, ферментов, витаминов и стимуляторов роста. Г. Н.

58967. **Об ароматических веществах зернового спирта. Деккенброк, Кюстерс** (Zum Problem des Kornaromas. Deckenbrock Walter, Küsters Sibylle), Branntweinwirtschaft, 1958, 80, № 3, 45—47 (нем.)

Радиальной хроматографией на бумаге исследовали содержание свободных и этерифицированных к-т зернового спирта-сырца, продуктов фракционированной разгонки последнего на лабор. колонке, эквивалентной 60 теоретич. тарелкам, и спирта-ректификата. В спирте-сырце обнаружены к-ты: уксусная (в преобладающем кол-ве), пропионовая, масляная, валериановая и капроновая. Установлено, что при фракционированной разгонке почти все к-ты с 3—6 атомами C остаются во фракции сивушного масла, тогда как в спирте-ректификате практически остается только уксусная к-та (свободная и этерифицированная), что соответствует результатам спектроскопич. исследований спирта-ректификата, полученными Шпехтом (РЖХим, 1958, 34135). Исследования проводились видоизмененным методом Фрея и Вегенера (РЖХим, 1958, 34172) с применением в качестве проявителя р-ра 0,2 *г* нингидрина и 0,05 *г* аскорбиновой к-ты в 100 *мл* безводн. спирта, а также методом Байера и Рёйтера (РЖХим, 1957, 31050), основанным на извлечении эфиров спирта серным эфиром и последующем образовании гидроксамовых к-т. Г. Ошмян

58968. **Состав свободных сахаров ржи. Михрина Е. Н.**, Спирт. пром-сть, 1958, № 2, 4—5

Установлено, что свободные сахара зерна ржи состоят на 56,2—69,9% из сбраживаемых сахаров и на 30,1—43,8% из несбраживаемых левулезанов (Л). Диастаз ячменного и просяного солодов не осахаривает Л до сбраживаемых сахаров, при 150° и pH 5 Л почти полностью гидролизуются, давая фруктозу, которая в этих условиях разрушается до в-в, не сбраживаемых дрожжами. Г. Н.

58969. **О дальнейшем совершенствовании схемы непрерывного разваривания. Трахтенберг Н. А.**, Спирт. пром-сть, 1958, № 2, 23—24

Описан разработанный на Загородном спиртовом з-де Рязанского треста способ мокрого помола зерна с использованием автоматич. вальцевого станка ЗМН с двумя парами вальцев. При мокром помоле по схеме непрерывного разваривания помол получался равномерный и без потерь, качество сваренной массы хорошее, нарастание кислотности ниже планового, крепость бражки 8,6—9,0%. Г. Н.

58970. **Переработка патоки на народном предприятии Герунгсхеми в Дессау. Стабников В. М.**, Спирт. пром-сть, 1958, № 2, 8—10

Описана схема комплексной переработки патоки на з-де, выпускающем 12 тыс. *дкл* спирта в сутки и, кроме того, сивушное масло, NaCN, HCN, CO_2, соединения Ba, бетаин, глутаминовую к-ту, удобрения, кормовые дрожжи, H_2S, CH_4. Произ-во не имеет отходов. Г. Н.

58971. **Циркуляция примесей в колонках брагоперегонного аппарата и их влияние на качество спирта. I. Сравнение различных способов перегонки. Ханаи, Йосидзава, Таяма**, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 4, 16—20 (японск.)

58972. **Дистилляционно-выпарной аппарат Грегора. Кулп** (Gregorova destilační odparka v praxi. Kulp Emil), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 5, 113—115 (чешск.)

Описана конструкция аппарата, состоящего из 4 выпарных корпусов, в которых осуществляется одновременный отгон спирта от бражки и сгущение получаемой барды до 40° Bé. Бражка с содержанием ~ 10 об.% спирта поступает в 1-й корпус и последовательно переходит из одного корпуса в другой, освобождаясь при этом от спирта. При нормальной работе аппарата барда не должна содержать спирта по выходе из 3-го корпуса. Инкрустация выпарных трубок устраняется смесью HCl и H_2SO_4 (1 : 3). Потери спирта составляют

0,3—0,5%, а расход угля 35 *кг* (7000 *кал/кг*) на 100 *л* вырабатываемого безводн. спирта. Г. Ошмян

58973. **Сигнализация поступления бражки в брагоректификационный аппарат. Козорез А. Б.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 2, 32

58974. **Хроматографическое передвижение альдегидов, получаемых в процессе ректификации. Идентификация альдегидов при помощи хроматографии на бумаге. Иокояма,** Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 7, 10—13 (японск.)

58975. **Условия растворимости в системе спирт — вода — сивушное масло и новый способ извлечения сивушного масла. Краус, Канич** (Szesz—víz—kozmaolaj rendszer oldhatósági viszonyai és a kozmaolaj kinyerésének új módszere. **Krausz József, Kanics Miklós**), Élelm. ipar, 1957, **11**, № 5-6, 138—142 (венг.)

Упрощена схема ректификации спирта. Отбор сивушного масла (СМ) осуществляется в спец. декантере, включенном в линию, соединяющую верх 1-й и низ 2-й колонн. Для определения оптимальной конц-ии рециркулирующего СМ получены кривые растворимости в тройной системе спирт — вода и $C_5H_{11}OH$ (или C_4H_9OH) при 20° и т-ре кипения (88—94° в зависимости от состава). При выработке 96,5—96,7%-ного спирта экономия пара при работе по новой схеме ~3,3%; однако при этой схеме вполне возможно перейти на произ-во 95%-ного спирта (что в большинстве случаев достаточно для потребителя). В этом случае экономия пара достигает 12,4%. При работе по классич. схеме полная очистка от СМ достигается только при максим. конц-ии (96,5—96,7%) спирта. С. Розенфельд

58976. **Счетчик барды. Мамуня А. У., Беренштейн А. Ф., Барановский К. Ф.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 2, 13—14

Описана конструкция автоматич. мерника весового типа (с опрокидывающимся сосудом) для бардоотпускной станции. Г. Н.

58977. **Определение метилового спирта в спирто-водочных изделиях. I. Изучение электрофотоколориметрического метода определения содержания метилового спирта. Хаясибэ,** Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1955, **50**, № 9, 57—55 (японск.; рез. англ.)

58978. **Вспомогательные таблицы для приготовления растворов этанола. Цзэн Дэ-хуэн,** Ясюэ тунбао, 1957, 5, № 12, 561—564 (кит.)

58979. **Изучение жидкой закваски. 7. Промышленные опыты. Мацусита, Нисиока, Исикава, Танабэ** Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1955, **13**, № 4, 14—20 (япон.)

Установлено, что наилучшие результаты спиртового брожения обеспечиваются применением смеси из 10% жидкой закваски (ЖЗ) и 20% сакэ-дрожжей. Выявлены оптимальные условия приготовления ЖЗ. Описана аппаратура для приготовления ЖЗ. Ким Су Ен

58980. **О возможности использования отходов производства картофельного крахмала для получения лимонной кислоты. Чесноков В. А., Ильинская Н. Л.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1958, № 3, 5—14 (рез. англ.)

Установлено, что сок картофеля разных сортов содержит в среднем 0,5%, а в отдельных случаях до 1,1% лимонной к-ты (I). Содержание I колеблется в зависимости от сорта картофеля, состава и свойств почвы и характера удобрений. Получение I по способу Штейнхарда практически невозможно. Установлено, что нейтр-ция картофельного сока затрудняет получение цитрата. Процесс осаждения цитрата из сока при его кипячении можно резко улучшить очисткой сока активированным углем, добавляемым в кол-ве 200—500 *г/т*, перед коагуляцией белка сока. Вносить $CaCl_2$ рекомендуют после остывания р-ра до 50° и все примеси отфильтровывать сразу. В очищ. таким образом соке цитрат Ca выпадает даже до закипания и осаждается полнее. Упаривания не требуется. Цитрат не нуждается в переосаждении. Г. Н.

58981. **Получение лимонной кислоты глубинным способом брожения в производственных условиях. Журавский Г. И., Шкопоров А. Н., Краснощеков Д. П., Лясенкова Е. Ф., Терентьева О. Ф., Шушкевич Т. И., Фишкова Э. С., Бабурина В. И., Аглиш И. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 4—19

Описаны технологич. схема произ-ва лимонной к-ты глубинным способом в опытном цехе Ленинградского з-да лимонной к-ты и результаты ее производственных испытаний. Ферментаторы из нержавеющей стали ЭЯ1-Т имеют объем 2700 *л*. Исходный рабочий объем ферментатора 1600 *л* (при заполнении питательным р-ром на 60%). В качестве возбудителя процесса применяли *Aspergillus niger* штамм 82 (Д). Питательный р-р содержал в *г/л* NH_4NO_3 2,5 *г*, KH_2PO_4 0,16 *г*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,25 *г*, сахара 140—150 и HCl до pH 3—3,2. На среде, содержащей 15,5% сахара, за 7,7 суток получено 90,69 *кг* лимонной к-ты на 1 $м^3$ среды. Выход к-ты 58,4% от исходного кол-ва сахара и 64,4% от использованного кол-ва. Г. Н.

58982. **Брожение на высоких слоях раствора с предварительным выращиванием грибной пленки на низком (2 *см*) слое. Гимельфарб А. И., Домбровская Е. А., Мартиросян Н. К.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 91—97

Установлено, что процесс произ-ва лимонной к-ты можно вести в направлении экономии сахара с длительностью цикла 14—15 суток и с конц-ией сахара в бродильном р-ре 17—20% или в направлении высоких съемов к-ты с поверхности грибной пленки с длительностью цикла 9—10 суток и с содержанием сахара в бродильном р-ре 15—17%. Односменный метод брожения на высоких слоях весьма эффективен и имеет ряд преимуществ перед многосменным методом брожения на низких слоях. Из резюме автора

58983. **Применение пентахлорфенолята натрия в качестве антисептика при производстве лимонной кислоты из мелассы. Новоселова Л. В., Румба А. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 57—61

Установлено, что пентахлорфенолят (I) нельзя использовать в качестве антисептика при сбраживании мелассных р-ров грибом *Aspergillus niger*, рост которого 0,07%-ный р-р I тормозит, не влияя на бактерии, вредящие процессу лимоннокислого брожения. 0,5%-ный р-р I можно применять для дезинфекции производственных коммуникаций вместо формалина. I малолетуч и не требует защиты слизистых оболочек работающих. Г. Н.

58984. **Применение нового метода контроля в производстве лимонной кислоты. Карлиньш Р. Я., Паэгле А. К., Силиньш Э. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 53—56

Для определения элементов и микроэлементов в образцах мелассы применили метод эмиссионного спектр. анализа. Спектры фотографировали на кварцевом спектрографе ИСП-22. Возбудителем спектра служила дуга переменного тока от генератора ПС-39. Колич. анализ проводили методом трех эталонов. В качестве эталонов применяли водн. р-ры хлоридов, внутренний стандарт — молибдат аммония. Образцы мелассы сжигали, твердый остаток растворяли в HCl, р-р вводили в виде капель в кратер угольного электрода и испаряли. Чувствительность метода 10^{-3}%. Микроэлементы в конц-иях < 10^{-3}% определяли в золе мелассы, смешанной с графитным порошком. Чувствительность до

10^{-6}%. В 9 образцах мелассы найдено в %: K 3,0—5,5, Na 0,1—0,37, Ca, 0,15—0,67, 0,12—0,76, Mg $0{,}7 \cdot 10^{-3}$—$1{,}2 \cdot 10^{-2}$, Al $1 \cdot 10^{-3}$—$5{,}7 \cdot 10^{-3}$, Cu $3 \cdot 10^{-3}$—$7 \cdot 10^{-3}$; Li, Sr, Ba, Pb, Bi, Ag, Zn, Ti, Cd, V, Mo, Mn, Co, Ni, Cr 10^{-6}—10^{-4}. Применение спектр. анализа позволяет исследовать действие микроэлементов на ход произ-ва лимонной к-ты брожением, а также контролировать очистку р-ров лимонной к-ты ионитами. Г. Н.

58985. **О рациональном методе получения лактата кальция сбраживанием сахара молочнокислыми бактериями. Калугин П. И.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 105—110

Интенсивность сбраживания сахара молочнокислыми бактериями (прирост кол-ва лактата Ca) при постоянном содержании сахара в сусле (до 7%) выше, чем при сбраживании сахара с начальной конц-ией 12,7% и при постепенном снижении ее в процессе брожения. Непрерывное перемешивание сусла в продолжение всего цикла брожения и увеличение числа оборотов мешалки на 10—15% увеличивают прирост лактата Ca по сравнению с периодич. перемешиванием, а также ускоряют брожение. Наиболее рационально дробное введение патоки в бродильный чан при постоянной конц-ии сахара ($\leqslant 4\%$). При этом на 40—50% увеличивается съем молочной к-ты с 1 $м^3$ бродильной емкости, уменьшаются потери сахара с недобродом с 5—7 до 3—4% к полученному лактату Ca, что улучшает цветность к-ты, уменьшая кол-во сахара, карамелизованного при выпаривании. Приведена схема получения лактата Ca методом фракционной подачи паток. Г. Н.

58986. **Заметки по пивоваренному и солодовенному производствам** (Brewing and malting notes. Brettanomyces.—), Brewers' J., 1958, **94**, № 1109, 81—83 (англ.) См. РЖХим, 1958, 19527, 22985. А. Е.

58987. **Значение микросоложения для улучшения качества солода и пива. Кречмер** (Le micro-maltage, jalon important dans l'amélioration de la qualité du malt et, par là, de la bière. Kretschmer Karl Fr.), Brass. et malter. Belg., 1957, **7**, № 12, 553—559 (франц.)

Обсуждены вопросы развития микросоложения, применяемые методы работы на различных микросолодовнях, а также значение микросоложения при селекции ячменя и в пивоваренном произ-ве. В. Платонова

58988. **Сравнительное изучение методов анализа хмеля. III. Новые методы определения α-кислот и других компонентов смол. Бишоп** (Vergleichende Studien über Hopfenuntersuchungen. III. Neuere Methoden zur Bestimmung der α-Säuren und anderer Harzbestandteile. Bishop U. R.), Brauwelt, 1957, **B97**, № 51, 903—908; Wiss Beilage «Brauerei», 1957, № 6, 67—75 (нем.); J. Inst. Brew., 1957, **63**, № 4, 316—330 (англ.); Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1956—57, **16**, № 6, 193—206 (флам.)

Рассмотрены результаты 300 анализов хмеля, проведенных в 16 лабораториях по заданию Комитета по методам исследования Европейской пивоваренной конвенции (EBC) для установления степени точности и пригодности для лабор. исследований методов определения α- и β-кислот и других составных частей смол хмеля: 1) Верзеле и Говарта, 2) Хафа, 3) спектрофотометрического и 4) кондуктометрического. Выводы см. РЖХим, 1957, 75879. Часть II. См. РЖХим, 1958, 12762. А. Емельянов

58989. **О механизме фильтрации пива. Фурс В. С.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 129—136

При изучении в заводских условиях фильтрации пива сквозь слой (30—40 *мм*) хлопчатобумажной фильтрационной массы найдено, что частицы осадка меньше среднего диаметра капилляров. Задержка их происходит механич. путем (на выступах, изгибах, ворсинках волокон). Кол-во отлагаемого осадка обратно пропорционально перепаду давления жидкости. При постоянном давлении осаждается определенное кол-во крупных частиц осадка и коллоидов. Последующие частицы в конце концов распространяются по всей толщине лепешки, после чего выходят в пиво, которое начинает опалесцировать. В этот момент обычно прекращают фильтрацию. Скорость фильтрации уменьшается медленно и не является показателем степени загрязнения лепешки. А. Емельянов

58990. **Пастеризация и стерилизация пива. Деврё** (Pasteurisation et stérilisation de la bière. Devreux André), Brass. et malter. Belg., 1957, **7**, № 12, 568—573 (франц.)

Обсуждены способы обеспложивания пива методом стерилизующей фильтрации сравнительно с другими методами пастеризации. В. Платонова

58991. **Сушка растительных продуктов в вентиляционной сушилке. 1. Сушка пивной дробины. Митчелл, Потс** (Through-circulation drying of vegetable materials. I. Brewers' spent grain. Mitchell T. J., Potts C. S.), J. Sci. Food and Agric., 1958, **9**, № 1, 20—29 (англ.)

Изучено влияние различных условий на скорость сушки пивной дробины с влажностью 75—80% в вентиляционной электрич. сушилке, схема которой приведена. Показано, что скорость высушивания зависит от толщины слоя дробины (2,5—20 *см*), от т-ры поступающего воздуха (38—104°), от скорости циркуляции воздуха. Найдено, что продолжительность высушивания дробины в зависимости от толщины слоя, при прочих равных условиях, возможно вычислить заранее с точностью до ± 11,5%. Т. Сабурова

58992. **К вычислению крепости начального сусла пива. Шильд** (Zur Berechnung der Stammwürze der Biere. Schild Ernst), Brauwissenschaft, 1958, № 2, 26—27 (нем.)

Применение ф-лы Брофельдта для вычисления крепости начального сусла (*p*) по содержанию спирта и кажущегося экстракта требует колич. удаления CO_2 из пива при проведении указанных определений, без чего получаются неправильные величины *p*. Для контроля предложено применять ф-лу Табарье вместо предложенной Салачем ф-лы Рейшауэра, правильность которой оспаривается. А. Емельянов

58993. **Техника прямого колориметрического определения следов SO_2 в пиве. Стоун, Лашивер** (A sensitive direct colorimetric technique for the determination of traces of sulfur diozide in beer. Stone Irwin, Laschiver Conrad), Wallerstein Labs Communs, 1957, 20, № 71, 361—375. Repr.— Proc. Amer. Soc. Brewing Chemists, 1957 (англ.; рез. нем., франц., исп.)

Предложенный метод основан на красном окрашивании пива, содержащего следы сульфитов, в присутствии обесцвеченного к-той *n*-розанилина и формальдегида, которое в пределах ~ 20 *мг* пропорционально содержанию сульфитов. Цистеин, H_2S и ендиольные соединения, находящиеся в пиве, не влияют на результаты определения. Воспроизводимость последних хорошая. Метод устанавливает различия в содержании свободного и связанного SO_2. Добавленные кол-ва SO_2 определяются с достаточной точностью. Величины общего содержания SO_2, определенные этим методом, хорошо совпали с полученными дистилляционным методом Монье-Вильямса. Модельными опытами доказано связывание CO_2 некоторыми составными частями пива, в частности компонентами спиртового дистиллята пива с низкой т-рой кипения. При хранении образцов пива с добавлением и без добавления воздуха в бутылки SO_2 очень медленно реагировал с O_2. Анализами

31 образца пива различного происхождения на содержание свободного, связанного и общего SO_2 установлено незначительное содержание последнего, преимущественно в связанном состоянии. А. Емельянов

58994. Оборудование для фильтрования напитков и его эксплуатация. 2. Битти (Beverage filtration equipment and its management. 2. Beattie George B.), Food Manufacture, 1957, **32**, № 6, 284—288 (англ.)

Обзор способов фильтрации пива. Характеристика применяемых фильтровальных материалов. Устройство и условия применения различных фильтров; преимущества и недостатки отдельных конструкций. Способы обработки осадков в танках после спуска пива. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 75919. С. Светов

58995. Кооперативный винзавод «Ковинор» в О-Рарбе. Ренгле (La cave cooperative du Haut Rharb «Covinor». Ringuelet R.), Bull. écon. et social Maroc, 1957, 21, № 74, 159—169 (франц.)

Описан кооперативный винный завод «Ковинор» в Южном Марокко общей емкостью хранилищ 500 тыс. *дкл.* Рассмотрены ассортимент винограда, технологич. схема переработки винограда по красному и розовому способам, оборудование и экономичность. Г. Валуйко

58996. Оценка румынских вин в Любляне. Симионеску (Preţuirea vinurilor romîneşti la Liubliana. Simionescu I.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 7, 8—10 (рум.)

58997. Аусбрух и другие современные отечественные сладкие и полусладкие вина. Шупица, Лазич (Ausbruh i današnja slatka i poluslatka vina kod nas. Šupica Milan, Lazić, Sima P.), Poljopr. Vojvod., 1957, 5, № 4, 17—22 (сербо-хорв.)

Приведены показатели, характеризующие качество вина сорта Аусбрух и других сладких и полусладких вин Югославии. З. Лебедева

58998. Содержание тиамина в виноградных винах и соках. Пено, Лафуркад (Sur les teneurs en thiamine des vins et des jus de raisin. Peynaud E., Lafourcade S., Mlle), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 12, 897—904 (франц.)

Изучено изменение содержания тиамина в соке различных сортов винограда при созревании и в вине в процессе его изготовления. Показано, что содержание тиамина в винограде по мере его созревания непрерывно возрастает, а затем в последние дни окончательного дозревания несколько уменьшается. Абс. содержание тиамина в различных сортах и образцах винограда сильно колеблется (442—264 *мг/кг*). Тиамин хорошо сохраняется при пастеризации, но сильно разрушается при сульфитации сусла. Т. Сабурова

58999. Действие *Penicillium expansum* LINK на виноград и качество вина. Милисавлевич (Dejstvo zelene plesni (Penicillium expansum LINK) na grožde i na kvalitet vina. Milisavljevic Dragoslav), Poljopr. Vojvod., 1957, **5**, № 6, 40—47 (сербо-хорв.)

Penicillium expansum разрушает кожицу винограда, что приводит к значительному испарению воды. Под влиянием *P. expansum* в винограде уменьшается содержание сахара, винной к-ты, азотистых в-в; появляется в значительном кол-ве глицерин. Вино из винограда, пораженного *P. expansum*, отличается бо́льшим содержанием дубильных в-в, бо́льшей прозрачностью и сравнительно более горьким вкусом. З. Лебедева

59000. К вопросу улучшения эксплуатации непрерывно действующих винных прессов Duscher № 3. Василиу (In legătură cu modul de functionare a preselor continui de tip Duscher Nr. 3. Vasiliu B.), Grădina, via si livada, 1957, **6**, № 9, 55—56 (рум.)

Установлено, что снижение производительности прессов Duscher № 3 происходит в основном из-за нарушений правил монтажа и эксплуатации и некоторых технич. неполадок (поломка бронзовых колец сопротивления, закупорка отверстий для отвода сока и др.), для устранения которых рекомендуется обеспечить прессы необходимыми запасными частями, а также внести некоторые изменения в конструкцию пресса (в частности, заменить бронзовые кольца алюминиевыми). А. Марин

59001. Взаимосвязь между удельным весом сусла, содержанием спирта и качеством вина. Бёрингер (Die Beziehungen zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt und ihr Einfluß auf die Verbesserung des Weines. Böhringer P.), Wein-Wiss., 1955, **9**, № 3, 1—5 (нем.)

Выведены расчетные ф-лы зависимости уд. веса от содержания спирта в виноградном сусле в процессе брожения. Г. Ошмян

59002. Применение аскорбиновой кислоты для обработки сладких сусел. Олер (Ascorbinsäure als Kellerbehandlungsmittel für Süßmoste. Ohler Hermann), Alkohol-Ind., 1958, **71**, № 4, 103—104 (нем.) См. также РЖХим, 1958, 19648.

59003. Регулирование окислительно-восстановительных процессов в суслах и винах. Кох (Reduktionsprobleme bei Most und Wein. Koch J.), Weinberg und Keller, 1958, 5, № 2, 55—63 (нем.)

Действуя как антиоксидант, SO_2 придает особый привкус вину. Если нужно приготовить вино с невысоким содержанием SO_2, необходимо сбраживать возможно более зрелое сусло и осветлять его. Для сусла Рислинга требуется 100 *мг/л* SO_2, для других сусел 50 *мг/л*, если сусло подвергалось кратковременному нагреванию, то $\leqslant 50$ *мг/л*. По окончании брожения вина сульфитируют дозой SO_2 50 *мг/л*. При содержании $SO_2 >$ > 175 *мг/л* в качестве антиоксиданта следует применить аскорбиновую к-ту. При соблюдении всех условий получают гармоничные вина, содержащие общей $SO_2 <$ < 200 *мг/л* и свободной 15 *мг/л*. Е. Датунашвили

59004. Ускорение процесса созревания молодого вина сорта Димят биологическим способом. Попов, Георгиев, Тончев, Манчев (Ускоряване процеса на съзряване на младо димятово вино по биологичен път. Попов Иван Д., Георгиев Иван К., Тончев Т. А., Манчев С.), Изв. ин-та биол. Бълг. АН, 1957, 8, 207—221 (болг.; рез. русск., франц.)

В полупроизводственных условиях изучена возможность применения препарата *Botrytis cinerea* (см. РЖХим, 1957, 6527) для ускорения процессов созревания и старения молодого вина сорта Димят. Введение в вино 0,75 *г/л* сухого препарата значительно повышает содержание аминного азота, понижает кол-во коллоидов, не изменяет гидролизующей активности эстераз, повышает их синтезирующую активность и активность каталазы. Общая оценка обработанного вина по 10-балльной системе Простосердова 8,49 баллов. Полезное действие препарата начинает проявляться по истечении третьего месяца. Из резюме автора

59005. Помутнение напитков. Таннер, Феч (Wie werden Getränke-Trübungen charakterisiert? Tanner H., Vetsch U.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, **65**, № 11, 238—243; № 12, 261—264 (нем.)

Описаны различные виды помутнений вин и способы их устранения. Г. Н.

59006. Изучение хранения вина в бутылках с алюминиевыми капсулами. Бёрингер (Lagerungsversuche mit Alka-Verschlüssen. Böhringer Paul), Weinberg und Keller, 1958, **5**, № 2, 64—71 (нем.)

При хранении в течение 4 лет малокислотных вин в полных бутылках, закрытых корковыми пробками или алюминиевыми капсулами, отмечалось отсутствием созревания вина в последних. В бутылках, заполненных

наполовину, наилучшее созревание обеспечивало применение капсул. При хранении высококислотных вин в течение 2 лет даже в полных бутылках не наблюдалось различия между применением капсул и корковых пробок. Отмечается, что содержание 20—30 *мг/л* свободной SO_2 не обнаруживается органолептически и лишь при более высоких дозах (70—80 *мг/л*) появляется специфич. тон. И. Скурихин

59007. **Температура вина и скорость окислительно-восстановительных реакций. Липис Б. В.** (Температура винулуй шивитеза реакциилор де оксидаре — редучере. Липис Б. В.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 6, 39—40 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 6, 40—41 (русск.)

Установлено, что нагреванием до 65° в течение 8—10 час. можно снизить Eh вина до уровня, достигаемого при подвальном хранении в герметичной таре в течение года. Снижение Eh зависит от начального значения его, от длительности нагревания, т-ры и содержания в вине O_2. Приращение Eh на 100 *мв* соответствует 5000 *кал/моль*, при т-ре подвала расход свободной энергии за 1 час составит 1 *кал/моль*, а при нагревании вина до 65° — 800 *кал/моль*. Длительность нагревания столовых вин определяется по ф-ле $t = 360 \cdot 3{,}5^{0{,}1\,(T-283)}$, где t — длительность обработки в сутках, T — т-ра в °K. Значительная потеря свободной энергии при нагревании и обильное выделение CO_2 объясняют не только окислением компонентов вина, но и разрушением соединений N, органич. к-т, пектина и других углеводов. Охлаждение связано со значительным повышением растворимости O_2, поглощаемого вином из воздуха, что приводит к повышению Eh.

Г. Новоселова

59008. **Совершенствуем технологию производства хереса. Митина М.** (Удосконалюємо технологію виробництва хересу. Мітіна О.), Виноградарство і садівництво Криму, 1958, № 2, 29—31 (укр.); Виноградарство и садоводство Крыма, 1958, № 2, 29—31 (русск.)

Описан опыт применения непрерывного способа хересования на Симферопольском винном з-де. Г. Н.

59009. **Сравнительное изучение органолептических и химических свойств вин, обработанных бентонитами итальянскими и иностранного происхождения. Де-Роза, Корветто** (Ricerca comparative delle variazioni organolettiche e chimiche derivanti ad un vino trattato con alcune bentoniti italiane ed estere. De Rosa T., Corvetto A.), Riv. viticolt. e enol., 1957, 10, № 11, 393—400 (итал.)

Изучено влияние бентонита на качество сухого белого вина. Приведены результаты анализа вина, обработанного 1 *г/л* бентонита 19 различных марок. Г. Н.

59010. **Изучение пригодности нового препарата для удаления железа из вина. Шаллер, Заллер** (Untersuchungen über die Brauchbarkeit eines neuen Präparates für die Eisenschönung. Schaller Alfred, Saller Walter), Mitt. Klosterneuburg, 1958, A8, № 1, 1—10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучается новый препарат (II) типа производных инозитфосфорной к-ты, выпускаемый ф-кой «Мезохем» (Мюнхен), для удаления железа в качестве заменителя обычно применяемой желтой кровяной соли (I). При сравнении с оклейкой бентонитом, желатиной с танином II давал более полное удаление Fe, хотя и менее сильное, чем с I, а в ряде случаев и с фитатом Ca. Осветление с II наступает через 48 час., тогда как с фитатом Ca через 24 часа. К этому времени удаляется 60% Fe^{2+}. При дальнейшей выдержке уменьшается только содержание Fe^{3+}. Заметных хим. изменений в составе вина после обработки II не наблюдается. И. Скурихин

59011. **Сравнительная идентификация вин с помощью хроматографии на бумаге. Пельтонен, Китунен, Суомалайнен** (Vergleichende papierchromatographische Identifizierung der Weine. Peltonen Risto J., Kitunen Marja, Suomalainen Heikki), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1958, 107, № 1, 15—20 (нем.)

Выявить особенности различных вин особенно одних и тех же марок, но различных лет урожая очень трудно. Обычные хим. анализы и органолептич. оценка не улавливают тонких различий. Сравнение двумерных хроматограмм нескольких вин показало, что содержание аминокислот сильно варьирует, особенно аланина, аминомасляной к-ты, валина, лейцина и изолейцина. Присутствие или отсутствие фенилаланина также характерно. Намечается возможность использования содержания этих аминокислот для идентификации вин.

Е. Датунашвили

59012. **Хроматографический метод определения сорбита в винах. Мариани, Франгуэлли** (Ricerca cromatografica della sorbite nei vini. Mariani Eugenio, Franguelli Libero), Riv. viticolt. e enol., 1957, 10, № 10, 375—378 (итал.)

Разработан метод определения сорбита (I) при помощи хроматографии на бумаге с применением в качестве подвижного р-рителя смеси бутанол-уксусная к-та- вода (4 : 1 : 5) и в качестве проявителя р-ра, содержащего 40 *мг* бромкрезолового пурпурного в 100 *мл* 96%-ного этанола с 100 *мг* борной к-ты и 7,5 *мл* 1%-ного водн. р-ра буры. I дает желтые пятна на темно-голубом фоне, который быстро исчезает. Перед проявлением хроматограммы выдерживают при 100° для полного удаления свободных летучих к-т, мешающих определению, или предварительно испытуемый р-р пропускают через анионит, что более трудоемко. Необходимо также удаление глюкозы (II), которая в условиях определения также дает желтое пятно и практически то же значение *Rf*. II удаляют, выдерживая исследуемый р-р до полного сбраживания, II при 25° с добавлением небольшого кол-ва дрожжей или фенилгидразином осаждают в виде озазонов II и другие сахара. В случае присутствия незначительных кол-в II достаточно пробу выдерживать на воздухе в течение некоторого времени. При анализе чистых р-ров I, а также вин и натурального уксуса на хроматограмме различимо пятно, образованное 5 γ I. Г. Новоселова

59013. **Одновременное определение аскорбиновой кислоты и свободной сернистой кислоты в вине и сусле. Кильхёфер, Ауман** (Gleichzeitige Bestimmung von Askorbinsäure und freier schwefliger Säure in Wein und Most. Kielhöfer E., Aumann H.), Weinberg und Keller, 1958, 5, № 1, 25—30 (нем.)

Выявлена возможность определения аскорбиновой к-ты (I) и свободной SO_2 в вине и сусле. Метод основан на титровании йодом в присутствии крахмала. В одной пробе определяют вместе I и SO_2, к другой пробе добавляют уксусный альдегид и определяют только I. По разности результатов, полученных при титровании 1-й и 2-й проб, определяют содержание SO_2. Кол-во *мл* 0,02 н. р-ра йода умножают на 3,52 и получают содержание I в вине (в *мг/л*). Вследствие содержания в вине других восстановителей полученная величина несколько превышает кол-во содержащейся I, поэтому следует вносить поправки (для вин вычитать 10 *мг/л*, для виноградного и яблочного сусел 15 *мг/л*). Для вычисления содержания SO_2 из результатов, полученных при титровании 2-й пробы, вычитают результаты титрования 1-й пробы и разность умножают на 1,28. Е. Датунашвили

59014. **Происхождение микрофлоры вина. Гальзи** (Origine de la microflore des vins. Galzy P.), Progr. agric. et vitic., 1958, 75, № 3, 58—65 (франц.)

С ягод винограда при раздавливании в сусло попадают различные микроорганизмы: дрожжи, плесени, бактерии. В июле—августе на ягодах винограда (на кусте) можно обнаружить дрожжи *Apiculatus Torulopsis* и *Rhodotorula*, а к моменту созревания и *Saccharomyces*. В это время каждая ягода содержит в среднем 5000 клеток дрожжей. В соке винограда, поступающего на переработку, содержится 44 000 клеток в 1 *мл*. После переработки на дробилке содержится уже 1 800 000 клеток в 1 *мл* сусла. Перед брожением их $4 \cdot 10^5$ на 5-й день брожения конц-ция достигает $8 \cdot 10^7$ клеток на 1 *см*³. Рассмотрены основные положения применения чистой культуры дрожжей, улучшающие качество получаемых вин: сульфитация 100 *мг/л* и внесение 5% дрожжевой разводки до общей конц-ии в сусле $5 \cdot 10^6$ клеток на 1 *см*³. Г. Валуйко

59015. Факторы развития уксуснокислого скисания в вине. Дюпюи (Les facteurs de développment de l'acescence dans le vin. Dupuy P.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, E6, № 4, 391—407 (франц.)

На опытах с *Acetobacter rancens* (*A.r.*) установлено, что основные факторы, влияющие на его развитие, pH и т-ра, повышение которых благоприятствует росту *A.r.* При pH < 3 *A.r.* не развивается, поэтому северные вина более устойчивы, чем южные, к уксуснокислому скисанию. *Mycoderma vini* развивается и при более низком pH. Токсичность спирта для *A.r.* увеличивается с понижением pH. Mn и Mo стимулируют развитие *A.r*; Cu. Ni, B угнетают. При низком pH (∼3) танин задерживает развитие *A. r.* В винах, богатых танином, пленка более крепкая, не разрывается и не падает на дно. Настой на мезге слегка увеличивает сопротивляемость вин поражению *A. r.* Содержание глюкозы и глицерина мало влияет на развитие *A. r.* Г. Валуйко

59016. Освещение проблемы предупреждения феррифосфатных помутнений в винах. Дейбнер (Quelques aspects du problème de la prévision des précipitations ferriphosphatiques dans les vins. Deibner Léonce), Rev. ferment. et inds aliment., 1957, **12**, № 6, 311—328 (франц.)

Обзор литературы по феррифосфатным помутнениям и факторам, влияющим на образование фосфатов железа: pH, Eh, органич. к-ты, полуфенолы, глицерин, белки, аминокислоты, коллоиды, содержание Fe и фосфатов. Г. Валуйко

59017. Окисление и восстановление в сидрах. Крефф (Oxydations et réductions en cidrerie. Creff R.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, **E6**, № 4, 461—500 (франц.)

Обзор, посвященный изучению изменений окислительно-восстановительного потенциала в биологич. материалах и, в частности, в сидре. Обсуждены методы измерения Eh и влияние технологич. операций на величину Eh. Библ. 21 назв. И. Скурихин

59018. Санитария производства безалкогольных напитков. Нойс (Sanitation of soft-drink bottling plants. Noyes W. F.), Canad. J. Public Health, 1958, **49**, № 1, 22—25 (англ.)

Описаны современное оборудование и технология произ-ва безалкогольных напитков, обеспечивающие снижение затрат труда и стоимости продукции, а также соблюдение санитарных правил произ-ва. Г. Ошмян

59019. Исследование процесса непрерывного брожения. Часть VI. Цикл брожения в системе последовательно расположенных бродильных чанов. Уэда (Ueda K.), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan., 1956, **30**, № 6, 355—340 (японск.) Часть V см. РЖХим, 1957, 67742.

59020. Сушка заквасок методом сублимации в бродильной промышленности. Кейллинг (La lyophilisation des levains dans les industries de fermentation. Keilling J.), Technicien lait, 1956, **8**, № 113, 11—12 (франц.)

Популярная статья о применении заквасок, высушенных методом сублимации. Отмечено большое кол-во клеток, содержащихся в таких заквасках (до 1 млрд. в 1 *г*), и длительность срока их хранения (несколько лет). Закваски чистых культур, высушенные методом сублимации, должны найти широкое применение не только в молочной, но и в различных отраслях бродильной пром-сти. В. Богданов

59021. Количественное и качественное определение бромсодержащих консервантов в напитках. Шаллер (Über die qualitative und quantitative Erfassung bromhaltiger Konservantien in Getränken. Schaller Alfred), Fruchtsaft-Ind., 1957, **2**, № 4, 138—151 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 79 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 37802.

59022. Содержание витамина B_{12} в отходах бродильного производства. Кубо, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, **14**, № 11, 15—19 (японск.)

59023. Содержание свинца в винах, спиртах и пищевых продуктах. Гринблау, Вестхёйзен (Lead contamination of wines, spirits and foods. Greenblau N., Westhuyzen J. P. van der), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, **11**, № 8, 150—153 (англ.)

При исследовании 136 образцов южноафриканских вин на содержание Pb в 86,8% случаев было обнаружено < 0,2 *мг/л*, в 12,5% 0,2—0,35 *мг/л* и только в одном случае 0,35—0,50 *мг/л*. Виноград содержит ∼ 0,2—0,3 *мг/л* Pb. Основным источником попадания Pb в вино являются содержащие его краски, гальванизированное железное оборудование и резиновые шланги (особенно новые), по которым перекачивают вино. При исследовании влияния спиртования сусла на содержание Pb обнаруживалось, что через 24 часа после смешения со спиртом происходило резкое (в 3—22 раза) увеличение кол-ва Pb, однако через 2 месяца хранения содержание Pb уменьшалось до кол-ва ниже первоначального. При центрифугировании вина наибольшее кол-во Pb содержалось в нижних слоях осадка. Фильтрация через бумагу ватман 541 снижала содержание Pb, но не удаляла его полностью. При производственной фильтрации через кизельгур и бентонит наблюдается часто увеличение содержания Pb. Содержание Pb в бренди < 0,10 *мг/л*, чаще < 0,05. И. Скурихин

59024. Фильтры для бродильной промышленности. II. Барраль (Filtres. Barral Francisque), Rev. embout. et inds connexes, 1956, № 29, 18, 20—22 (франц.), 22, 24—25 (англ.), 25, 26, 28 (исп.)

Описаны конструкции, условия эксплуатации и другие данные фильтров с бестканевой фильтрующей перегородкой (хлопок, асбест, кизельгур и пр.). Часть I см. РЖХим, 1958, 12770. З. Хаимский

59025 К. Технология винного и спиртового уксуса. Изд. 2-е. Фишер (Tehnologija vinskog i alkoholnog acta. 2. izd. Fišer Ferdo. Zagreb, Poljoprivredni nakl. zavod, 1955, 108 str., il.) (сербо-хорв.)

59026 К. Производственные линии пищевой промышленности. Том I. Общая часть, технологические линии спиртового производства, технологические линии пивоваренного производства, технологические линии сахарного производства. Звоничек (Výrobní linky potravinařského průmyslu. Díl 1. Všeobecná část, vyrobní linky v sladovnách a pivovarech, virobní linky cukrovarnického průmyslu. Zvoníček Jan a ji. Praha, SNTL, 1955, 353 s., il., 23,90 Kčs.) (чешск.)

59027 К. Практическое руководство по современному виноделию. Изд. 3-ье, дополн. Джанформаджо (Manuale pratico di enologia moderna. 3 ed. aggiorn.

ed ampl. Gianformaggio Francesco. Milano, U. Hoepli, 1955, XVIII, 444 p., 1600 L.) (итал.)

59028 П. **Способ получения богатой калием золы из барды, являющейся отходом спиртовых заводов, перерабатывающих мелассу. Янсен, Сёйкербёйк** (Werkwijze voor het winnen van een kalium-rijke as uit afvalvloeistoffen van melasseverwerkende industrieën. Jansen Max Petrus Jozef Maria, Suijkerbuijk Hendricus Johannes Petrus.) [N. V. Zuid—Nederlandsche Spritusfabriek]. Голланд. пат. 75733, 16.08.54

При сжигании барды (отход при сбраживании мелассы) в условиях восстановления получают богатую калием золу (см. голл. пат. 66792), т-ра плавления которой чрезмерно высока; поэтому перед сжиганием прибавляют карбонат щел. металла; образующийся осадок удаляют фильтрованием или центрифугированием. Осадок всегда содержит $CaCO_3$ и часто содержит существенные кол-ва гидроокисей металлов. При этом предотвращается коррозия, обусловливаемая кислой р-цией исходной барды; уменьшается вспенивание, предупреждается отложение $CaCO_3$ на поверхностях теплообменников: содержание K в золе возрастает. Если вначале прибавить K_2CO_3, то часть полученной золы можно использовать впоследствии. Способ применим и в условиях окисления. Э. Тукачинская

59029 П. **Способ обработки микроорганизмов перед сушкой. Клаус** (Verfahren zur Behandlung von technisch verwertbaren Mikroorganismen vor der Trocknung. Claus Waeter), [Zellstofffabrik. Waldhof]. Пат. ФРГ 946792, 09.08.56

Микроорганизмы перед высушиванием обрабатывают влагоотнимающими в-вами, напр., к водн. взвеси дрожжей или других микроорганизмов, содержащей 14% сухих в-в, добавляют 5% NaCl; при этом повышенное осмотич. давление среды способствует выделению внутриклеточной влаги, а выделенная затем на вакуум-фильтрах прессованная биомасса содержит, вместо обычных 20%, до 28% сухих в-в. Это позволяет пользоваться острым паром при последующем плазмолизе прессованной массы: получающийся конденсат, хотя и разжижает плазмолизат, но все же он содержит ⩾ 24% сухих в-в, что облегчает последующее его высушивание. Для получения 100 *кг* сушеной продукции из обработанных предварительно концентратов микроорганизмов требуется удаление из плазмолизата только 293 *кг* влаги, тогда как при выработке 100 *кг* готовой продукции из производственных микроорганизмов, не подвергнутых описанной обработке при высушивании плазмолизата, удаляют 395 *кг* влаги. Е. Плевако

59030 П. **Загрузка хмеля в сусловарочный котел. Риккерс** (Injecting of hops in the brewing of beer. Rickers Frank Otto) [The Geo, Wiedemann Brewing Co., Inc.]. Пат. США 2772975, 4.12.56

Хмель (X) задают в кипящее сусло, вызывая спец. устройствами циркуляцию последнего, достаточную для немедленного его погружения, обеспечивающего размокание под поверхностью сусла. Из загрузочного отверстия в крышке котла X при помощи отражательной поверхности и распределительного устройства попадает в строго ограниченное пространство котла и увлекается фонтанирующим суслом в глубину последнего, где он набухает и вследствие непрерывной циркуляции, обусловленной нагревательным устройством на дне котла, равномерно распределяется во всем объеме сусла. Приведены описание и чертежи с несколькими вариантами устройств, обеспечивающих фонтанирование сусла навстречу потоку X. А. Емельянов

59031 П. **Процесс обработки вин и аналогичных спиртовых жидкостей, вещества для этой обработки и их приготовление.** (Procédé de traitement des vins et liquides alcoolisés analogues, corps permettant ledit traitement et leur préparation) [Leitha]. Франц. пат. 1133636, 29.03.57

Патентуется способ обработки вин продуктом нагрева до 200° винной к-ты (10 *г/гл*) для предохранения от выпадения винного камня в течение многих лет после обработки. Обработку вин этим продуктом совмещают с фильтрацией и обработкой бентонитом и инфузорной землей. Г. Валуйко

59032 П. **Аэратор — кислорододозатор** (Aérateur-oxygénateur) [Guillamue Pascaud]. Франц. пат. 1129453, 22.01.57

Патентуется способ дозирования O_2 воздуха, вводимого в вина и коньяки при помощи очень простой насадки на нагнетательную линию насоса. Насадка представляет собой отрезок трубы с отверстиями разного диаметра, открывая и закрывая которые, можно регулировать подачу воздуха. Вино, проходя сквозь эту насадку, разбивается на очень мелкие капли (до 25 μ) и обогащается воздухом. Контроль за этим процессом ведется по уменьшению содержания свободной SO_2 и увеличению содержания летучих к-т, или по изменению поверхностного натяжения вина. Воздух предварительно фильтруется через вату. Применение способа обеспечивает ускоренное и регулируемое созревание вин. Г. Валуйко

См. также: Достижения бродильной пром-сти СССР за 40 лет 56318. Проницаемость клеток и декарбоксилирование α-кетокислот клетками дрожжей 21918Бх. Несбраживаемость меланоидиновых в-в 21887Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

59033. **Техника пищевой промышленности. Куприянов** (Lebensmitteltechnik. Kuprianoff Johann), VDI-Zeitschrift, 1958, 100, № 7, 300—304 (нем.)

Освещены наиболее важные технич. проблемы пищевой пром-сти, разрешенные за последние 10 лет в наиболее развитых в экономич. отношении странах в области консервирования пищевых продуктов (охлаждение и замораживание, стерилизация и пастеризация, облучение, сушка, консервирование сорбиновой к-той и диэтиловым эфиром, облучение в холодильниках слабыми радиоактивными препаратами), а также переработки мяса, рыбы, молока, яиц, плодов и овощей, зерна и зерновых продуктов. В. Гурни

59034. **Защита продуктов от образования в них бактериальных пищевых ядов. Любенецкая, Шельхорн** (Verhütung von bakteriellen Nahrungsmittelvergiftungen durch geeignete Maßnahmen bei der Haltbarmachung von Lebensmitteln. Lubieniecka M., Schelhorn), Ernährungswirtschaft, 1958, 5, № 2, 25—28 (нем.)

Пищевые яды образуются в результате жизнедеятельности бактерий, выделяющих токсины, особенно в продуктах с повышенным содержанием влаги, имеющих щел. р-цию и богатых белками. Рассмотрены преимущества и недостатки способов защиты продуктов от образования в них пищевых ядов: санитарный контроль предприятий, повышение осмотич. давления (обработкой солью, консервированием сахаром), внесение посторонних в-в (антибиотиков и других), стерилизация и пастеризация, охлаждение и замораживание, хранение в отсутствие O_2 (вакуум-упаковка), упаковка в пленки, ионизирующее облучение. В. Гурни

59035. **Обработка продуктов ионизирующими излучениями. Колби** (Processing of foods with ionizing radiations. Coleby B.), Nature, 1958, **181**, № 4613, 877—879 (англ.)

Краткий отчет о симпозиуме, состоявшемся в Кембридже 26—27 сентября 1957 г. А. Е.

59036. **Консервирование как средство для сохранения запасов пищевых продуктов. Кнорр** (Konservierung von Lebensmitteln — ein Erfordernis der Vorratswirtschaft. Knorr F.), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 3, 79—80 (нем.)

Краткий обзор новых методов консервирования (облучение, применение антибиотиков и консервантов и др.). А. Е.

59037. **Оснащение предприятий консервной промышленности контрольно-измерительными приборами. Часть 2. Шеррик** (Instrumentation in the canning industry. Part 2. Sherrick Paul), Food in Canada, 1957, **17**, № 3, 24, 26 (англ.)

Рассмотрено применение при произ-ве консервов спектрофотометрии, рефрактометрии, осциллометрии, потенциометрии, кондуктометрии, полярографии, кулометрии и электрогравиметрии. Часть I см. РЖХим, 1957, 78692. Г. Н.

59038. **Первоначальная технология квашения и консервирования. Билек** (Prapočátky chemické technologie kvašeni a konservování. Bílek Václav), Průmysl potravin, 1957, 8, № 2, 109—110 (чешск.)

Описаны примитивные способы квашения и консервирования. В Америке индейцы готовили пемикан, для чего резали мясо бизона на полосы, сушили на солнце, размалывали его между камнями, добавляли жир в кол-ве $^1/_3$ от его веса, муку и соль и хранили в кожаных мешках в случае надобности в течение нескольких лет. Описаны способы приготовления кефира на Кавказе, кумыса в Средней Азии, йогурта на Балканах, а также способы приготовления вина в различных странах. Б. Адамец

59039. **Кинетика тепловой инактивации бактерий. Чарм** (The kinetics of bacterial inactivation by heat. Charm S. E.), Food Technol., 1958, **12**, № 1, 4—8 (англ.)

Выведено ур-ние логарифмич. кривой сохранения жизнеспособности бактерий. Возможно, что эта кривая обусловлена кинетикой инактивации. Энергия инактивации неодинакова у разных видов и зависит от pH среды. Повышение скорости инактивации с возрастанием т-ры связано с увеличением числа молекул воды, обладающих энергией инактивации. В. Богданов

59040. **Обогащение витаминами продуктов питания. Ваносси** (L'arricchimento vitaminico degli alimenti. Vanossi Lorenzo), Illustr. scient., 1957, **9**, № 96, 22—23 (итал.)

59041. **Перспективы производства некоторых синтетических пищевых продуктов. Катрейн** (Perspectivele fabricării unor produse alimentare sintetice. Kathrein I.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 11, 4—6 (рум.)

Освещены достижения в области синтеза углеводов, жиров, жирных к-т, глицерина и некоторых витаминов, превращения неусвояемых растительных белков в усвояемые, получения аминокислот. А. Марин

59042. **О размягчении жестких частей мясной пищи в кулинарии. Вадачкориа Л. К.,** Вопр. питания, 1958, 17, № 1, 96

Рекомендуется проверить возможность применения в кулинарии протеолитич. ферментов грибов *Panus rudis* (Гонашвили Ш. Г., Доклады ВАСХНИЛ, 1949, **12**, 32) для размягчения жестких частей мясной туши. А. П.

59043. **Представления о микробиологии пищевых продуктов после 1950 годов. Йюлленберг** (1950-luvun käsityksiä ruokatavaroiden mikrobiologiasta. Gyllenberg Helge), Kotitalous, 1957, **21**, № 10, 259—265 (финск.)

Рассмотрены принципы микробиологии пищевых продуктов и научные и технич. достижения в области их хранения. М. Тойкка

59044. **Определение глутаминовой кислоты, добавленной в пищевые продукты. Фреймут, Палицш** (Beiträge zur Bestimmung der zugesetzten Glutaminsäure in Lebensmitteln. Freimuth U., Palitzsch R.), Nahrung, 1958, **2**, № 1, 26—35 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Глутаминовую к-ту (**I**) переводят в пирролидонкарбоновую, последнюю в соответствующую гидроксамовую к-ту, определяемую колориметрически с $FeCl_3$. Недостаток р-ции — незначительная интенсивность и непостоянство окрашивания. При определении этим методом I в пищевых продуктах получают завышенные результаты, так как одновременно определяют глутамин, пептиды и амиды. При предварительном выделении I электрофорезом возможно колич. определение. Для определения примеси I из найденного содержания необходимо вычесть кол-во **I**, естественно находящейся в продукте. А. Емельянов

59045. **Усовершенствование способа Рейнша для открытия вредных металлов в пищевых продуктах при помощи хроматографии на бумаге. Кун Цин-хуэ, Лю Лань, Ху Най-чжао** (Kung C. h., Lui L., Hu N. s.), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, **5**, № 3, 185—190 (кит.; рез. англ.)

Метод Рейнша модифицирован с применением хроматографии на бумаге. Установлена возможность обнаружения 0,1—0,2 *мг* As, Sb, Hg, Bi, Ag в пищевых продуктах без разрушения органич. в-ва. Г. Н.

59046. **Определение содержания витамина B_1 в пищевых продуктах. Петков** (Количествено определяне на витамин B_1 в хранителни продукти. Петков Пенко), Изв. Отд. биол. и мед. н. Бълг. Ак., Сер. експерим. биол. и мед., 1958, № 4, 109—110 (болг.; рез. русск., нем.)

Модифицирован тиохромный метод определения витамина B_1. См. Ber, 1935, 68, 2257; Z. für Vitaminforschung, 1946, 17, 98. Г. Н.

59047. **Органолептическая оценка пищевых продуктов. Чёгл** (The sensory assessment of foodstuffs. Tschoegl N. W.), Food and Nutrition Notes and Revs, 1956, **13**, № 1-2, 1—7 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 6564.

59048. **Быстрый метод определения значимости различия при многократных сравнениях. Брэдли, Креймер** (A quick, rank test for significance of differences in multiple comparisons. Bradley Ralph Allan, Kramer Amihud), Food Technol., 1957, **11**, № 7, 412 (англ.)

Разъясняется порядок пользования таблицами, приведенными в одноименной, ранее опубликованной статье Креймера. См. РЖХим, 1957, 28793. В. Базарнова

59049. **О борьбе с амбарными вредителями и о вредных веществах в пище. Раш** (Bekämpfung der Vorratsschädlinge und «Gift in der Nahrung». Rasch Walter), Mühle, 1958, **95**, № 13, 168—170 (нем.)

59050. **Прогресс санитарии в зерновой промышленности. Бюре** (Les progrès de la salubrité dans les industries des céréales. Buré Jean), Inds aliment. et agric., 1958, **75**, № 1, 29—32 (франц.)

59051. **Симпозиум по вопросу о классификации и премировании пшениц. 7 ежегодная конференция в Тамуэрте (Новый Южный Уэльс), 1—4 октября 1957 г.** (Symposium: «Wheat classification and premium wheats. 7 Annual Conf., Tamworth, N. S. W.

1st—4th Oct., 1957), Food Technol. Austral., 1957, 9, № 12, 649—659 (англ.)

59052. **Классификация премируемых пшениц для специальных сортов муки и помольных смесей. Фишор** (Classification of premium wheats for special flours and as blending wheats. Fisher J. R.), Food Technol. Austral., 1957, 9, № 12, 649, 651 (англ.)

Определение понятия премированной пшеницы, классификация пшениц, оценка их качества. А. Е.

59053. **Новая техника предварительного отбора пшеничных гибридов по качеству. Гаррис, Сиббитт** (New techniques for preliminary screening wheat hybrids for quality. Harris R. H., Sibbitt L. D.), Baker's Digest, 1957, 31, № 4, 68—73 (англ.)

Исследована возможность оценки селекционерами мукомольных и хлебопекарных достоинств вновь выводимых гибридов пшениц по уд. объему в *мл/г* (УО) и миксограммам (М) размолотого зерна (РЗ) пшеницы. Проведены 3 серии опытов с зерном стекловидной краснозерной яровой пшеницы. Определялась связь УО РЗ и муки и этих показателей с выходами муки и натурным весом зерна, а также связь периода тестообразования размолотого зерна по М и муки по фаринограммам. Вне зависимости от кол-ва используемого материала (25—75 *г*) связь УО РЗ и муки выражается коэф. = +0,934 — +0,957; связь УО РЗ с выходом муки отрицательная с коэф. для двух серий опытов —0,785 и —0,718. Образцы с УО РЗ >2,0 соответствовали пониженным выходам муки и подлежали исключению; образцы с УО в пределах 2,0—2,09 обладали сомнительными мукомольными качествами и подлежали дальнейшей проверке. Связь показателей миксограмм и фаринограмм муки найдена менее выраженной: по тестообразованию она характеризуется коэф. = +0,581 и по стабильности теста +0,249. Рекомендовано производить мукомольную оценку по УО и хлебопекарную — по миксограммам РЗ. Это исключает необходимость помола зерна в муку и позволяет селекционерам производить предварительный отбор гибридов в сравнительно ранней стадии размножения. Приведен краткий обзор методов испытания мукомольно-хлебопекарных качеств селекционных пшениц на малых образцах, графики и таблицы эксперим. работы. Библ. 17 назв. В. Базарнова

59054. **Сушка зерна в насыпи. Павлов В.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1958, № 3, 9—11

Проведены опыты сушки кукурузы в початках подогретым воздухом при помощи переносных установок для активного вентилирования воздуха с переменным движением теплоносителя. В опытах использована реконструированная топка зерносушилки «Кузбасс». Нагретый до 40—50° воздух подают в склад или к вентилятору ВМ-200, нагнетающему его под зерновую насыпь. Попеременная подача нагретого воздуха снизу вверх и сверху вниз обеспечивает более равномерную сушку. Равномерность сушки еще более увеличивается при направленной подаче подогретого воздуха сверху и отсосе использованного воздуха снизу. Приведены схемы установок и результаты опытов. А. Емельянов

59055. **Облучение пшеницы. Норрис, Рёйтер** (Irradiation of wheat. Norris I. M., Reuter F. H.), Food Technol. Austral., 1957, 9, № 12, 657 англ.)

59056. **Исследование импортного риса. Пельсхенке, Хемпель** (Untersuchungen an Importreis. Pelshenke P. F., Hampel G.), Getreide und Mehl, 1958, 8, № 3, 17—22 (нем.)

Изучен хим. состав (содержание воды, золы, белка, пентозанов, растворимых углеводородов) и физ. свойства 10 сортов риса различного происхождения. Найдены относительно небольшие различия в хим. составе. Наибольшее содержание белка оказалось в венгерском сорте «Голубая Роза» (9,3%) и в 2 итальянских сортах (9,2; 8,4), наименьшее — в бирманском рисе (6,7%). Для венгерского риса характерно высокое содержание растворимых углеводов (2,6%). Потери сухих в-в риса при варке менее всего у бирманских сортов и больше других сортов у египетских и итальянских образцов. Для определения набухаемости риса определяли так называемое «число набухания риса» (ЧНР), определяемое в *мл* р-ра тетрамина меди после обработки риса реактивом, состоящим из формамида, сульфата аммония и сульфосалициловой к-ты (РЖХим, 1957, 59519). Средние величины ЧНР для трудно набухаемых сортов равнялись 20 ед., для средне набухаемых 20—30 ед. и для легко набухаемых сортов >30 ед. С повышением ЧНР увеличивалось кол-во потерь сухих в-в. Начало возрастания вязкости при нагревании наблюдается у отдельных сортов риса между 72 и 82°; у высококачественных сортов вязкость возрастает при более низких т-рах, чем у быстро набухаемого риса. Установлена тесная связь развариваемости риса и ЧНР. А. Емельянов

59057. **О мокром помоле пшеницы. Кодзаки Митио, Миура Дзиро, Ясуи Тосио**, Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 1, 12—14 (японск.)

59058. **Схема помола кукурузы. Петернел** (Dijagram mlevenja kukuruza. Peternel Slavko), Proizv. i prerada brašna, 1957, 6, № 3, 39—41 (сербохорв.)

59059. **Практика применения аскорбиновой кислоты в качестве улучшителя муки. Штаудт** (Die praktische Anwendung der Ascorbinsäure. Staudt E.), Mühle, 1958, 95, № 14, 187—188 (нем.)

59060. **Оценка хлебопекарного достоинства муки. Хагберг** (Evaluation of flour and dough performance and bread quality. Hagberg Sven), Gereal Sci. Today, 1957, 2, № 8, 224—227 (англ.)

Описаны методы и результаты определения основных показателей хлебопекарного достоинства муки на приборах автора. Влагопоглотительную способность муки и физ. свойства теста рекомендовано определять по скорости истечения 150 *г* теста через отверстие консистометра; газообразующую, газоудерживающую способность и крепость теста на ферментографе, автоматически фиксирующем величину указанных показателей; качество мякиша хлеба по степени диастатич. активности муки, выражаемой глубиной проникновения в *мм* за 10 сек. конуса спец. пенетрометра в клейстеризованную и остуженную пасту, полученную при нагревании в водяной бане смеси муки и воды. Мука с нормальной ферментативной активностью образует плотный клейстер с глубиной проникновения конуса 20—30 *мм*, с повышенной активностью 50—60 *мм* с пониженной 5—15 *мм*. Последняя не обеспечивает нормального брожения и дает хлеб с сухим грубым мякишем. Приводятся фотоснимки и описания приборов. В. Базарнова

59061. **Определение перекиси бензоила в отбеленной муке. Экхаут** (La recherche de peroxyde de benzoyle dans les farines blanchies. Eeckhaut R. G.), Bull. Ecole meunerie belge, 1958, 20, № 1, 5—14 (франц.)

К 100 *г* муки добавляют 250 *мл* воды и 4 *мл* н. NaOH. Оставляют на 1 час, периодически перемешивая. Добавляют 50 *мл* р-ра А [0,1 *М* $K_3Fe(CN)_6$] и после взбалтывания 50 *мл* р-ра В (0,5 *М* $ZnSO_4$). Фильтруют через складчатый фильтр. Промывают 100 *мл* дистил. воды. Подкисляют фильтрат (напр., через 14 час.) 5 *мл* HCl (уд. в. 1,19). Экстрагируют 3 раза эфиром (по 40 *мл*). При образовании эмульсии добавляют 20 *мл* спирта. Промывают экстракт 2 раза водой (по 10 *мл*) и встряхивают 3 раза, каждый раз с 10 *мл* 0,1 н. NaOH Нагревают 30 *мл* 0,1 н. NaOH до 60° и добавляют 10 *мл*

1%-ного $KMnO_4$. Оставляют на 2 мин., затем вносят 5 *мл* 25%-ной H_2SO_4 и немедленно на кончике ножа Na_2SO_3. Перемешивают. Добавление метил-оранжевого должно давать красное окрашивание. После охлаждения снова экстрагируют эфиром (3 раза по 20 *мл*). Дважды промывают водой (по 10 *мл*). Встряхивают с 2—3 *г* Na_2SO_4 и фильтруют в высокий стакан (100 *мл*). Дают испариться эфиру. Вносят в небольшой стакан 100 *мг* KNO_3, затем 1 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и смешивают с остатком эфирного экстракта. Помещают стакан в другой с кипящей водой на 20 мин. Добавляют к остатку 2 *мл* воды, охлаждают, добавляют 6 *мл* NH_4OH (0,91), охлаждают, переносят в пробирки, добавляют 2 *мл* 2%-ного водн. р-ра хлоргидрата гидроксиламина. Смешивают и 20 мин. держат в кипящей водяной бане. Охлаждают под краном. Окрашивание в красно-коричневый до красного цвет указывает на присутствие перекиси бензоила. При содержании последней в кол-ве 0,5 *г* в 100 *кг* муки наблюдают еще заметное окрашивание. При отрицательной р-ции жидкость остается бледно-желтой.

А. Емельянов

59062. **Технология хлебопечения за рубежом.** **Щербатенко В. В.**, Тр. Конференции по техн. и технол. хлебопек. произ-ва за рубежом. М., 1957, 9—29

59063. **О приготовлении хлеба на активизированных дрожжах (сброженных дрожжевых растворах). Часть II.** **Мазелли** (Facts about the brew process. Part II. Maselli John A.), Canad. Baker, 1957, **70**, № 10, 27—28, 34 (англ.)

Исследовано влияние буферного р-ра (добавок $CaCO_3$), на брожение, устойчивость активизированных дрожжей (АД), режим приготовления теста (Т) и качество хлеба. Установлено, что добавление в процессе приготовления АД $CaCO_3$ в кол-ве $\sim 10\%$ от кол-ва сахара повышает устойчивость АД при хранении, сокращает длительность расстойки Т и улучшает качество хлеба с незначительным повышением pH. Увеличение кол-ва $CaCO_3$ повышает конечную величину pH АД. Приготовление хлеба с применением АД вместо опары требует повышения т-ры Т до 29—31° и увеличения продолжительности замеса на 30—50% по сравнению с опарным способом. Отмечается, что густые АД с внесением 30—50% от общего кол-ва воды, идущей на замес Т, вместо применяемых 65—100%, создают большую маневренность тестоприготовления при сохранении хорошего качества хлеба. Результаты сравнительной оценки хлеба, приготовленного опарным способом и на АД, показывают примерно одинаковую сохраняемость свежести и колебания качества. Приведены графики, таблицы, рецептура и технологич. режим приготовления АД и Т с применением буферного р-ра. Часть I см. РЖХим, 1958, 51829.

В. Базарнова

59064. **Влияние поваренной соли при приготовлении жидких дрожжей.** **Ройтер И. М., Берзина Н. И., Баширова Р. С.**, Тр Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 57—68

Опытами в лабор. и заводских условиях установлено, что консистенция заварок, приготовленных из ржаной обойной и пшеничной муки II сорта на р-рах поваренной соли (С) при одной и той же т-ре снижается с увеличением кол-ва С в заварке (в опытах 0—75% к весу муки в тесте). Уменьшается также и содержание сахара и водорастворимых в-в в заквасках и жидких дрожжах (ЖД). Активность амилолитич. ферментов при 5%-ной конц-ии С возрастает. При добавлении С после заваривания муки водой содержание сахаров и водорастворимых в-в после заквашивания увеличивается. С тормозит жизнедеятельность молочнокислых бактерий, вследствие чего снижается кислотность ЖД и теста. В присутствии С замедляется размножение дрожжей и снижается их подъемная сила. При приготовлении теста на ЖД с 1,25% С время брожения и расстойки увеличивается, пористость выпеченного хлеба хуже, чем у контрольного. На основании проведенных опытов признано нецелесообразным применение С при изготовлении ЖД, особенно при переработке дефектной муки.

А. Емельянов

59065. **Брожение теста, приготовленного на жидких дрожжах, в присутствии поваренной соли.** **Берзина Н. И., Ройтер И. М., Баширова Р. С.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 75—80

Исследовано влияние конц-ии поваренной соли (С) в безопарном тесте (пшеничная мука II сорта) на газо- и кислотообразование. Готовили тесто на прессованных (до 3%) и жидких (до 40%) дрожжах без С и с добавлением С в кол-ве 0,5—2% (к весу муки) и определяли газообразование и кислотность, а также содержание дрожжевых клеток за 6 час. брожения. Найдено, что с повышением конц-ии С увеличивается торможение газо-, кислотообразования и размножения дрожжей, причем торможение более значительно в тесте на жидких дрожжах и с меньшим содержанием воды. При переработке дефектной муки не рекомендуется добавление С в опару, снижающее ее кислотность.

А. Емельянов

59066. **О выходах закваски.** **Гётше** (Über die Teigausbeute des Anstellgutes. Göttsche E. A.), Brot und Gebäck, 1958, **12**, № 1, 12—15 (нем.)

Исследованием влияния выходов закваски (125, 135, 190 и 280) на стойкость ее при хранении (до 4 недель при 9°) установлено, что консистенция закваски наряду с т-рой обусловливает ее сохраняемость. Показана ненужность особой обработки спелого теста, оставляемого на закваску, так как оно имеет консистенцию (соответствующую выходам 170—190), наиболее подходящую для хранения закваски.

А. Емельянов

59067. **О препарате пшеничной клейковины.** **Дюбойс, Коттон** (Vital wheat gluten. Dubois D. K., Cotton R. H.), Baker's Digest, 1957, **31**, № 5, 56—57, 60—61 (англ.)

Исследовано влияние на качество пшеничного и ржано-пшеничного хлеба добавок к муке (М) порошка клейковины (ПК) марки Vicrum. Клейковину отмывают из теста специально отобранной для этой цели М, образующей вязкую, эластичную клейковину, быстро высушивают при низкой т-ре, сохраняющей исходные свойства белка, и размалывают в тонкий порошок светло-рыже-коричневого цвета. ПК при влажности 6% содержит $\sim 71\%$ белка. Выпечки проводили в производственных условиях по принятым рецептурам. Исследования показали, что 2—3% ПК, добавляемые к весу М, улучшают ее хлебопекарное достоинство. Каждый процент ПК увеличивал на 1,25—1,75% водопоглотительную способность М. Повышалась устойчивость теста при замесе и брожении, при сокращении на 5—15 мин. продолжительности расстойки. Увеличивался на 5—11% объем хлеба, улучшалась структура и пористость мякиша, замедлялось черствение. Добавление ПК к ржано-пшеничным сортам хлеба дает возможность увеличивать кол-во ржаной муки в смеси или заменять высокие сорта пшеничной муки более низкими, не ухудшая качества хлеба. ПК рекомендуется добавлять к сухим ингредиентам, предусматриваемым рецептурой, до добавления воды, при постанове опары, или замесе теста. Предпочтительнее добавление в опару. Приведены фотоснимки хлеба.

В. Базарнова

59068. **Характер изменения белков клейковины в процессе приготовления пшеничного хлеба.** **Чижо-**

ва К. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957 (1958), вып. 35, 125—132

Исследованы изменения кол-ва и качества отмываемой из теста клейковины (К), а также кол-ва водорастворимых азотистых в-в (в том числе не осаждаемых 2%-ной трихлоруксусной к-той) в процессе приготовления хлеба из пшеничной муки I сорта опарным способом. Кроме того, проведены опыты для установления влияния pH и протеолитич. ферментов, а также изменений белков клейковины под действием продуктов брожения и препарата папаина. При оптимальных условиях тестоведения происходит значительное снижение кол-ва сырой К и ее гидратационной способности при повышении показателей пластомера и содержания азотистых в-в. Кол-во последних, не осаждаемых 2%-ной трихлоруксусной к-той, остается почти без изменений, что объясняется равновесием образования аминокислот с их потреблением микроорганизмами. В результате снижения pH наблюдались те же изменения К. Под действием ферментов муки кол-во сырой К заметно увеличивалось за счет повышения ее гидратационной способности, небелковый азот составлял до 25% от общего кол-ва водорастворимого азота (при пептизации молочной к-той ~6%). Увеличение кол-ва сырой и сухой К найдено при обработке болтушки муки препаратом папаина (0,025% к весу муки). При умеренном воздействии протеолитич. ферментов улучшается качество К. Из продуктов брожения на К наиболее благоприятно действует CO_2. Молочная и уксусная к-ты затрудняют отмывание К и ухудшают ее физ. свойства. А. Емельянов

59069. **Причины и предупреждение дефектов хлеба.** Доти (How you can correct bread troubles. Doty James M.), Baker's Digest, 1957, **31**, № 5, 44—45, 48, 51 (англ.)

Обсуждены факторы, влияющие на качество хлеба, и мероприятия, устраняющие возможность выработки недоброкачественной продукции. В. Базарнова

59070. **Влияние упаковки на сохранение рибофлавина, влажности и аромата в булках.** Бердсалл, Тепли (Effects of packaging on partially baked rolls. Observations on the retention of riboflavin, moisture, and flavor. Birdsall J. J., Teply L. J.), Food Technol., 1957, **11**, № 11, 608—610 (англ.)

Булки весом ~ 284 *г*, приготовленные из теста нормального качества, обогащенного таблетками витамина, немедленно после выема из печи и охлаждения, упаковывали в алюминиевую фольгу (АФ), или вощеную бумагу (ВБ), или целлофан (Ц), с применением горячей заклейки, и хранили 14 дней при 23—25° с освещением интенсивностью 100 футосвечей. Установлены большие потери рибофлавина в первые 7 дней хранения при упаковке булок в ВБ или Ц и значительно меньшие потери в АФ. Во всех случаях наблюдались небольшие потери влажности. Булки, упакованные в АФ, лучше сохраняли первоначальный аромат и структуру мякиша; в Ц после 7 дней приобретали неприятный запах. В. Базарнова

59071. **О замораживании штучных булочных изделий.** Подразский (Další poznatky o zmrazování pečiva. Podrazský Vladimír), Průmysl potravin, 1958, 9, № 2, 67—74 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

В опытах замораживания в туннельных морозильных камерах и в камерах холодильников с вентиляцией и последующего хранения замороженных изделий при —12° и —18° лучшие результаты получены для мелкой сдобы. Булочные изделия из несдобного теста оказались менее пригодными для замораживания. А. Емельянов

59072. **Предварительные испытания новых типов муки и перспективы применения их в хлебопечении.** Беннетт, Аксфорд (Preliminary tests on some new types of flour and the outlookfor bakers. Bennett R. Axford D. W. E.), Northwest. Miller, 1957, 258, № 7, 1a, 20a—21a (англ.)

Проведены опыты с двумя фракциями пшеничной муки, различающимися по содержанию белков, полученными из мягкой муки (ММ) сорта патент. ММ имела повышенную амилолитич. активность и темный цвет. Полученные из нее фракции, составляющие 21% (фракция I) и 79% (фракция II), содержали белка соответственно 19,5 и 6,7%. Фракция I отличалась от фракции II также повышенной автолитич. активностью, водопоглотительной способностью, растяжимостью клейковины и более темным цветом при пониженной на 1% влажности и меньших средних размерах частиц муки. Хлебопекарные испытания проводились в лабор. условиях. Фракция I добавлялась в кол-ве 0, 25, 35, 50% к контрольной низкобелковой австралийской муке при выпечке хлеба. Одновременно хлеб выпекали из 100% фракции I без добавок и с добавкой 0,0025% $KBrO_3$. Из фракции II выпекали кексы. Контролем служила австралийская мука, применяемая при выработке этих видов изделий. Пригодность фракции II для изготовления печенья проверялась на приборе Симона принятым для этой цели методом. Опытами установлено, что по мере увеличения кол-ва фракции I в контрольной муке увеличивался объем хлеба, улучшалась окраска корки, цвет мякиша становился более темным. Добавление 25 и 35% фракции I улучшали структуру мякиша. Хлеб с добавлением 50% и использованием 100% фракции I при больших объемах имел крупную пористость. Тесто и мякиш становились липкими. Добавление $KBrO_3$, увеличивая объем, не устранило дефектов теста и мякиша хлеба. Испытания фракции II показали, что она может быть использована при изготовлении кексов и непригодна для печенья из-за недостаточной растяжимости теста. В. Базарнова

59073. **Характеристика белизны муки и хлеба фотоэлектрическими измерительными приборами.** Брюкнер, Ангерман (Zur Kenntlichmachung der Helligkeit von Mehl und Brot durch photoelektrische Meßgeräte. Brückner G., Angermann A.), Mühle, 1958, 95, № 11, 137—139; № 12, 150—153 (нем.)

Исследована возможность характеристики белизны муки и хлеба величинами ремиссии, измеряемыми приборами Цейсса «Эльрефо» и «Элько II» с помощью фотоэлементов. Непосредственное определение оказалось невозможным вследствие неоднородности частиц муки и затруднений в получении гладкой поверхности образцов муки, особенно с влажностью >15,5%. Хорошие результаты получены с кашицей из муки (30 *мг* муки растирают шпателем с 50 *мл* дистил. воды при 18—20° до получения однородной массы) при длине волны отраженного света 420 *мμ* (фильтр R 42). Найдено, что различная влажность муки не влияет заметно на степень ремиссии; крупнота муки изменяет степень ремиссии при наличии частиц >225 μ. При естественном созревании муки белизна ее увеличивается в незначительной степени, более заметные изменения вызывает искусств. отбеливание муки. Между зольностью и белизной муки имеется лишь слабая связь. Уменьшение белизны муки в большей степени обусловлено возрастанием содержания белков. При определении белизны прессованного хлебного мякиша установлена связь ее с белизной муки. В опытах с непрессованным мякишем определение белизны дает представление о строении мякиша в связи с технологич. процессом приготовления хлеба. А. Емельянов

59074. **Определение водопоглотительной способности муки пенетрометром.** Мас (La détermination du pouvoir d'absorption de la farine au moyen d'un pénétro-

mètre. M a e s E.), Bull. Ecole meunerie belge, 1957, **19**, № 6, 99—105 (франц.)

Описано устройство пенетрометра, основанного на погружении в тесто стержня, заканчивающегося сферич. сегментом, под действием постоянного груза в течение определенного времени. Результаты выражают в условных единицах (глубина погружения в *мм*, помноженная на коэф., постоянный для прибора). Возможность применения этого пенетрометра для определения водопоглотительной способности муки доказана результатами сравнительного определения последней в 250 образцах муки пробными выпечками, фаринографом, центрифугированием и пенетрометром. А. Емельянов

59075. **Определение соединений полиоксиэтилена, применяемых для сохранения свежести хлеба.** К л и ф м ю л л е р (Der Nachweis von Polyoxyäthylenverbindungen als Weichhaltemittel im Brot. K l i f f - m ü l l e r R.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1958, **54**, № 3, 59—61 (нем.)

Метод хроматографии на бумаге Жамине (РЖХим, 1955, 40454), предложенный для определения полиоксиэтиленовых соединений в лекарственных средствах, применен с положительными результатами для обнаружения этих соединений в хлебе. А. Емельянов

59076. **Об оценке качества хлеба. П е л ь с х е н к е, Ш у л ь ц** (Ein Beitrag zur Frage der Brotbeurteilung. P e l s h e n k e P. F., S c h u l z A.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 3, 72—76 (нем.)

Предложена новая 30-балльная схема оценки качества хлеба, по которой 3 балла отводится на оценку внешнего вида (форма, объем), 3 — на оценку корки, 12 — мякиша, 2 — на разрезаемость хлеба, 8 — на вкус и 2 — на кислотность хлеба. Хлеб, получивший 27—30 баллов, признается очень хорошим, 24—26 — хорошим, 21—23 — требующим улучшения, <21 балла — требующим значительного улучшения. Приведена балльная оценка пороков хлеба. А. Емельянов

59077. **О контроле качества хлеба. В и с с и н г** (Qualitätskontrolle für Brot. W i s s i n g O s k a r), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 6, 4—5 (нем.)

Замечания по поводу предложенной Томасом (РЖХим, 1956, 14776), а также Пельсхенке и Шульцом (см. пред реф.) схемы балльной оценки хлеба. А. Е.

59078. **О новой схеме оценки хлеба. К ё к р и ц** (Was soll das neue Brotbeurteilungsschema aussehen? Gedanken und Erfahrungen zur Frage «Neues Brotbeurteilungsschema». K ö c k r i t z P a u l), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 9, 6—7 (нем.)

Соображения по поводу новых схем оценки хлеба, предложенных Пельсхенке и Шульцем, Томасом (см. пред. реф.). А. Е.

59079. **Об улучшении качества хлеба. В и с с и н г** (Verbesserung der Qualität ist vordringlich. W i s s i n g O s k a r), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 8, 10 (нем.)

Отмечается важность правильной органолептич. оценки хлеба для улучшения его качества. Предлагается 30-балльная оценка качества хлеба, в которой отводится баллов: на внешний вид 3, на качество корки 4, на качество мякиша 13, на вкус и запах 10. Предлагается считать хлеб, получивший оценку (в баллах), 28—30 очень хорошим, 26—27 хорошим, 21—25 удовлетворительным, 16—20 не вполне удовлетворительным, 15 и меньше неудовлетворительным. А. Емельянов

59080. **К улучшению схемы балльной оценки хлеба. Ш н е в е й с с, Г ё т ц е** (Ein Vorschlag zur Verbesserung der Brotbeurteilung. S c h n e e w e i s s R e i n - h a r d, G ö t z e G e r h a r d), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 8, 8—10 (нем.)

В связи с обсуждением в печати схемы 30-балльной оценки хлеба Неймана высказываются соображения по поводу предложений Пельсхенке, Шульца и Томаса и предлагается собственная схема, в которой на оценку формы и объема хлеба отводится 3 балла, на оценку качества корки 3, мякиша 11, вкуса и аромата 9 баллов. Остальные 4 балла даются на оценку разжевываемости хлеба. А. Емельянов

59081. **О балльной оценке качества хлеба. Г р о т е - л ю ш е н** (Grundsätzliches Einverständnis, aber einige Wünsche und Bedenken. G r o t e l ü s c h e n K a r l), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 8, 10—12 (нем.)

Соображения о необходимости введения единой системы балльной оценки хлеба и замечания по 30-балльной системе, предложенной Пельсхенке и Шульцем, а также против увеличения кол-ва баллов до 100. А. Емельянов

59082. **О механизации хлебопечения. Часть IV—V. Г и н е** (Progrès apportés par la mècanisation dans la boulangerie. IV—V. G u i n e t M.), Inds aliment. et agric., 1958, **75**, № 1, 19—22 (франц.)

Рассмотрены методы механизации различных стадий хлебопекарного произ-ва. Часть III см. РЖХим, 1958, 30557. А. Е.

59083. **Оборудование для механизированных хлебопекарен.**— (Equipment for the mechanised bakery.—), Food Manufact., 1958, **33**, № 3, 100—103, 108 (англ.)

59084. **Усовершенствованная бесковшовая подача муки в агрегате марки ХТР. Б о д я г и н Н. И.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 2, 25—26

Описана схема бесковшового набора муки, разработанная В. Н. Большаковым и В. П. Пайчадзе. В схему включено счетно-импульсное реле СИ-1 для отсчета порций муки. А. Емельянов

59085. **Оборудование хлебозаводов за рубежом. Ш у л ь ц И. А.**, Тр. Конференции по техн. и технол. хлебопек. произ-ва за рубежом. М., 1957, 30—77

59086. **Хлебопекарные печи за рубежом. Б е л и к о в Н. В.**, Тр. Конференции по техн. и технол. хлебопек. произ-ва за рубежом. М., 1957, 78—107

59087. **Повышение производительности печи АЦХ при выработке формового штучного сортового хлеба. Г р и ш и н А. С.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 2, 26

Для наиболее полного использования форм при переходе на выработку штучного хлеба из муки сортовых и обойных помолов изменены их размеры. На конвейерах печей установлены новые формы с наружными размерами (в *мм*): по верху 250 × 120, по низу 210 × 90, по высоте 120. На люльку печи устанавливают 19 таких форм вместо 16 форм старых размеров. Производительность печи АЦХ при выпечке хлеба весом в 1 *кг* возросла на 18,6% (75 *т* в сутки). Улучшился внешний вид хлеба, лучше использовано масло для смазки форм, сократился вагонеточный парк (вследствие укладки на лоток 14 хлебов вместо 12) и увеличилась грузоподъемность автотранспорта на 16,7%. А. Емельянов

59088. **Пути использования вторичных энергетических ресурсов в хлебопекарной промышленности. М и х е л е в А. А.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 69—73

Показана возможность значительного снижения удрасхода топлива на хлебозаводах за счет использования тепла отходящих газов хлебопекарных печей для подогрева воды, воздуха и пр. Приведены соответствующие расчеты. А. Емельянов

59089. **Вопросы экономики хлебопекарной промышленности за рубежом. Г о л у б о в М. Л.**, Тр. Конференции по техн. и технол. хлебопек. произ-ва за рубежом, М., 1957, 108—119

59090. **Производство пряников в Германской Демократической Республике.** Токарев Л. И., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 39—41

В ГДР вырабатывают два основных вида высококачественных пряников для длительного хранения: на искусств. меде и на инвертированном сиропе из смеси белого и желтого сахара. Произ-во пряников состоит из следующих фаз: приготовления и вылежки основного теста, замеса теста, формовки, выпечки, охлаждения и глазировки пряников, расфасовки и упаковки их. Отличительная особенность немецких рецептур состоит в применении ржаной муки наряду с пшеничной, поташа и в значительно больших кол-вах углекислого аммония. Для глазировки пряников применяют три вида глазури: сахарную, жирную и шоколадную. Сахарную глазурь готовят из сахара и картофельного крахмала (2 : 1) растворением сахара в воде, нагреванием до кипения и последующим добавлением картофельного крахмала. Жировую глазурь готовят из гидрожира (60—70%), сахара (20%) и порошка какао (10—20%). Л. Токарев

59091. **Причина сбраживаемости фигур из маршмеллоу.** Берман (What makes marshmallow easter eggs ferment? Berman Matthew), Candy Ind., 1957, 109, № 13, 7, 37, 44 (англ.)

Фигурное маршмеллоу изготовляют из сахара, патоки, инвертного сахара, воды и желатины. Наиболее важным ингредиентом является желатина. Рассмотрено значение отдельных ингредиентов: желатина влияет на структуру маршмеллоу, патока создает вязкость и эластичность. Основной причиной брожения является повышенная влажность. До глазировки корпус должен содержать ⩽20% влаги. При отливке в крахмал из корпусов обычно поглощается 8—12% влаги. Для предохранения корпусов от растрескивания при глазировании рекомендуется выдерживать их при т-ре 21—24°, а после покрытия глазурью — при более низкой т-ре. В. Никифорова

59092. **Высокая плотность сиропа повышает стойкость фигурных изделий из помады.** Берман (Making easter eggs. High syrup density retards fermentation. Berman Matthew), Candy Ind., 1958, 110, № 2, 11, 34, 38 (англ.)

Нестойкость помадных фигур объясняют брожением, обусловленным низкой плотностью жидкой фазы помады. Добавление инвертазы (∼62 *г* на 100 *кг* массы) предотвращает брожение сиропа. Рецептура фруктовых и сбивных фигур (в *кг*): сахара 45,4, инвертного сахара 6,8, воды 10,8, фреппа или нуги 6,8, цукатов и орехов 11,3, инвертазы 28 *г*. Смешивают сахар, воду и инвертный сахар, уваривают до 118° для фигур весом 14 *г* — 0,9 *кг*, а для более крупных фигур до 122°. Уваренную массу выливают в помадосбивальную машину открытого типа и опрыскивают поверхность 28 или 56 *г* воды. Массу охлаждают до 41° (с т. кип. 118°) или до 43—49° (с т. кип. 122°). При взбивании добавляют инвертазу и вкусовые в-ва. После 4—5 мин. взбивания добавляют фрепп и после начала кристаллизации — цукаты и орехи, размешивают, формуют, охлаждают до 21—24° и глазируют шоколадом. В. Никифорова

59093. **Увеличение производительности микромельниц.** Райтур И. Е., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 2, 34

Н. Ф. Грубер на Одесской кондитерской ф-ке предложил заменить чугунный питающий шнек стальным (уменьшив диаметр вала с 36 *мм* до 18 *мм*) и увеличить загрузочный бункер. Производительность молотковой микромельницы по размолу кристаллич. сахара на пудру увеличилась почти в 1,5 раза (до 400—440 *кг/час*). А. Емельянов

59094. **Зависимость между химическим составом, физическими свойствами картофеля и его мучнистостью. II. Химический состав.** Анро, Найлунд (The relation of physical properties and chemical composition to mealiness in the potato. II. Chemical composition. Unrau A. M., Nylud R. E.), Amer. Potato J., 1957, 34, № 11, 303—311 (англ.)

Опытами с тремя различными сортами картофеля изучена зависимость между мучнистостью вареного картофеля и хим. составом сырых клубней. В пределах одного сорта мучнистость картофеля увеличивается с повышением содержания в клубнях сухих в-в, крахмала, амилозы и уменьшается с повышением содержания в клубнях моносахаров, полисахаридов и азотистых в-в, растворимых в 85%-ном спирте. Зависимости между мучнистостью картофеля и содержанием в клубнях белковых в-в и золы не наблюдается. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 37876. Т. Сабурова

59095. **О межрайонном подходе к решению вопроса оценки влияния пестицидов на вкусовые качества плодов и овощей.** Дитман, Крамер (Progress report on a regional approach to the problem of flavor evaluation of fruits and vegetables as influenced by pesticides. Ditman L. P., Kramer A.), J. Econ. Entomol. 1957, 50, № 2, 213—214 (англ.)

Для получения более надежных и достоверных данных оценки вкусовых качеств с.-х. продуктов, обработанных пестицидами, предложено проводить многократную дегустацию одной партии продукта в различных опытных учреждениях. Метод дал хорошие и достаточно точные результаты. Ю. Фадеев

59096. **Определение разницы вкуса овощей, обработанных пестицидами. 1. Сравнение методов треугольной и многократной органолептической оценки.** Хог, Брайнт (Determining flavor differences in crops treated with pesticides. I. A comparison of a triangle and a multiple comparison method. Hogue Debrah V., Briant Alice M.), Food Res., 1957, 22, № 4, 351—357 (англ.)

Проверялась точность методов, потребное кол-во образцов и времени для оценки вкуса консервированных зеленых бобов и тыквы, снятых с растений, которые обрабатывали пестицидами в различных стадиях роста. Метод многократного сравнения получил предпочтение, так как он требует меньшей затраты времени и небольшого кол-ва образцов для оценки и достаточно точен для установления побочных запахов и привкусов в продуктах. В. Базарнова

59097. **Об изменении свойств японского грейпфрута при хранении на складе.** Хаттори (Hattori Satohiko), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 1, 1—3 (японск.)

Опытами хранения грейпфрута при ∼ 20° в течение 95 дней установили, что уменьшение его веса вследствие испарения за 95 дней составляет 30% от первоначального веса, при этом вес кожуры снижается интенсивнее, чем вес мякоти. Конц-ия сока увеличивалась, но не изменялось абс. кол-во растворенных в соке в-в. Не изменилось содержание C, N, аскорбиновой к-ты. Понизились кислотность и содержание пектина. Чан Сан Иль

59098. **Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. IX. Влияние продолжительности и температуры хранения на окраску замороженной малины в мелкой расфасовке.** Гуаданьи, Ниммо (Time-temperature tolerance of frozen foods. 9. Effect of time and temperature on color distribution in retail packs of frozen raspberries. Guadagni D. G., Nimmo C. C.), Food Technol., 1957, 11, № 11, 604—608 (англ.)

Изучена зависимость окраски сиропа малины, замороженной в 50%-ном сахарном сиропе, от продолжи-

тельности и т-ры хранения. При ⩾—12° интенсивность окраски сиропа пропорциональна длительности хранения. При —18° окраска сиропа при хранении почти не меняется. Рекомендуется параллельно определять интенсивность окраски сиропа и ягод. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 41364. Т. Сабурова

59099. **Снижение содержания сахаров в картофеле, поступающем на сушку. Фрумкин М. Л., Ковальская Л. П.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 3, 6—10

Установлено, что мытье клубней картофеля горячей водой (50°) в сочетании с бланшированием снижает содержание сахара (за счет ресинтеза крахмала) в картофеле до сушки и повышает качество и стойкость сушеного картофеля. Г. Н.

59100. **Опыт работы Домановичского овощесушильного завода по водопаровому способу подготовки картофеля к сушке. Скурихин А. Ф.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 3, 4—6

Установлено, что подготовка картофеля к сушке по водопаровому способу дает лучшие результаты, чем по пароводотермич. способу. Для обеспечения полной загрузки сушилок КСА—80 необходимо повысить производительность автоклава и обеспечить подвод воздуха под давл. 3 *кг/см*² к автоклаву во время откачивания из него воды после бланширования в воде. Г. Н.

59101. **Содержание витамина С в ягодах малины, высушенных методом сублимации. Ткаченко Е. С.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 3, 15

Малину сорта Мичуринская ремонтантная сушили на эксперим. установке при давлении в сублиматоре 0,0435—0,0185 *мм* рт. ст. Т-ра внутри продукта колебалась от —3 до —10°, а на поверхности от 0° до —3°. Сушку заканчивали при —24°. Длительность сушки 24—26 час. За каждые 2,5—3 часа терялось ~ 10% влаги. Свежая малина содержит 14,07—17,64 *мг*% аскорбиновой к-ты; высушенная методом сублимации 12—13,87 *мг*%, а высушенная тепловым способом 2,75 *мг*%. Г. Н.

59102. **Сорбиновая кислота как избирательный агент, действующий на брожение при посоле огурцов. II. Влияние сорбиновой кислоты на дрожжевое и молочнокислое брожение в огуречном рассоле. Костилов, Кофлин, Роббинс, Сюй Вэнь-да** (Sorbic acid as a selective agent in cucumber fermentations. II. Effect of sorbic acid on the yeast and lactic acid fermentations in brined cucumbers. Costilow R. N., Coughlin F. M., Robbins E. K., Hsu Wen-Tah), Appl. Microbiol., 1957, 5, № 6, 373—379 (англ.)

В течение трех сезонов изучено влияние добавления 0,01—0,10% сорбиновой к-ты (I) на развитие дрожжей и молочнокислых бактерий при посоле огурцов. Опыты производили с тремя различными сортами огурцов при начальной конц-ии соли в рассоле ~ 5,3—11,6%. I в конц-ии > 0,03% подавляет, а в конц-ии 0,01—0,02% замедляет развитие дрожжей. Влияние I на развитие молочнокислых бактерий зависит от конц-ии NaCl в рассоле, эффективность ее действия пропорциональна конц-ии рассола. В конц-ии 0,1% I подавляет развитие молочнокислых бактерий в рассолах, содержащих 5,3—11,6% соли, а в конц-ии 0,05% — в рассолах, содержащих ⩾11,6% соли; 0,03% I не влияет на развитие молочнокислых бактерий. Часть I см. РЖХим, 1957, 59556. Т. Сабурова

59103. **Применение сорбиновой кислоты при мариновании корнишонов. Паласьос-Ремондо, Эрнандес-Варea** (Primeros resultados de su aplicación en pepinillos. Palacios Remondo Jesus, Hernandez Varea Eugenio), Inform. conserv., 1957, 5, № 40, 9—12 (исп.)

Добавление при мариновании 50 *мл* насыщ. р-ра сорбата Na на 10 *кг* корнишонов замедляет процесс, но повышает качество готового продукта. См. также РЖХим, 1958, 34263. Е. Барбанягра

59104. **Изучение пригодности сортов горошка для консервирования.**— (Sviluppo del programma di ricerche sui piselli per conserve. Risultati delle esperienze eseguite nel 1957.—), Ind. conserve, 1957, 32, № 4, 254—266 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

На основании агрономич., хим. и технологич. изучения отобраны 10 сортов горошка, наиболее пригодные для консервирования. Г. Н.

59105. **Опыты по консервированию хурмы. I. Ситоми, Савада, Котака** (Shitomi Hanao, Sawada Tomomi, Kotaka Masayuki), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 4, 115—117 (японск.)

59106. **Уплотнение ткани абрикосов при консервировании. Жу** (L'affermissement des abricots en conserves pasteurisées. Joux J.-L.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1957, 43, № 15, 807—813. Discuss., 813—814 (франц.)

Изучено влияние т-ры пастеризации и добавления 0,11% $CaCl_2$ на плотность ткани консервированных абрикосов, залитых водою или сиропом, содержащим 30 и 44% сахара. Показано, что, как правило, абрикосы, пастеризованные при 85° с добавлением $CaCl_2$, имеют более плотную консистенцию, чем абрикосы, стерилизованные при 100° без добавления $CaCl_2$. Размягчение ткани абрикосов пропорционально длительности нагревания и значительно уменьшается при применении пастеризаторов с вращающейся банкой и при расфасовке абрикосов в мелкую тару. При прочих равных условиях влияет сорт и степень зрелости абрикосов. Добавление $CaCl_2$ тем эффективнее, чем выше содержание в плодах нерастворимого протопектина. Т. Сабурова

59107. **О причинах появления белой мути в консервах из мандаринов и меры его предотвращения. Имаи, Сунагава, Ияма,** (Imai Hiroshi, Sunagawa Mitsuo, Iyama Mitsuo), Носан како гидзюцу кэнкэкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 6, 228—233 (японск.)

59108. **Усовершенствование технологии производства яблочного компота. Клящицкий И. М., Самсонова А. Н.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 3, 15—18

Разработана технология произ-ва компота из небланшированных яблок. Очищ. половинки яблок до укладки помещали в слабый р-р лимонной к-ты, затем укладывали в стеклянные банки, заливали горячим (80—85°) сиропом и выдерживали в вакуум-резервуаре 5 мин. при разрежении 600—650 *мм* рт. ст. При этом взамен воздуха в ткани яблок поступал сироп. Вакуумизирование яблок в сиропе улучшает органолептич. свойства и внешний вид компота, снижает потери сухих в-в в процессе произ-ва, обеспечивает быстрое удаление O_2 и равномерное пропитывание яблок сиропом, что предотвращает их потемнение. Г. Н.

59109. **Полярографический метод определения содержания бензальдегида в сиропе компота. Паркaный** (Polarografické stanovení benzaldehydu v nálevech kompotů. Párkányi Cyril), Průmysl potravin, 1958, 9, № 2, 111—112 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

От сиропа отгоняют бензальдегид с водяным паром и определяют его в дистилляте полярографич. методом. Из резюме автора

59110. **Изучение технологии и применения продуктов из лекарственных трав. III. Обработка соков лесных ягод при помощи криоконцентрации, лиофилизации и замораживания цельных соков. Рове**

сти (Studi sulla tecnologia e le applicazioni dei prodotti erboristici. III. Utilizzazione di frutti silvestri per crioconcentrazione, liofilizzazione e congelazione a frozen. Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi piante offic., olii veget., saponi, 1955, **37**, № 10, 526—528 (итал.)

Исследовано консервирование соков черники, земляники и малины. Концентраты соков получены упариванием при 42°, криоконцентрацией (удаление воды в виде льда замораживанием при —7°), сушкой при распылении и лиофилизацией. Замораживание цельных соков дает продукт лучшего качества, при криоконцентрации и лиофилизации соки теряют свой аромат. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 30017. А. Марин

59111. **Концентрирование плодовых соков. Хаттори**, Синку когё, Vacuum Engng, 1957, **4**, № 5, 147—153 (японск.)

59112. **Консервирование цитрусовых концентратов. Прутхи** (A new approach to the preservation of citrus concentrates. Pruthi J. S.), Austral. Food Manufact., 1957, **26**, № 6, 12, 14 (англ.)

Описан метод быстрой стерилизации концентратов цитрусовых соков. Обработка паром и охлаждение происходит при непрерывном вращении банок. Отмечены преимущества метода по сравнению с сульфитацией и замораживанием, заключающиеся в сохранении вкуса продукта. Положительные результаты дает обработка апельсинного концентрата в лакированных жестяных банках при вращении со скоростью 150 об/мин в течение 65 сек. при атмосферном давлении пара и 97° (т-ра в центре банки 79°). Концентраты удовлетворительно сохранялись при 5° в течение года. Г. Малышкина

59113. **Оборудование для производства томат-пасты. Правда Е. И.**, Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 3, 10—12

Описана линия оборудования для произ-ва томат-пасты, состоящая из четырех самостоятельных агрегатов: 1) моечная машина, инспекционный транспортер и семяотделитель с дробилкой; 2) строенная протирочная машина с подогревателем дробленой массы; 3) выпарная станция с конденсационной установкой; 4) пастоподогреватель с наполнителем. Производительность линии 7000 *кг* сырья в час. Рассмотрены достоинства и недостатки линии. Г. Н.

59114. **Исследования по упаковке ядра грецкого ореха. Муртхи, Анандасвами, Сринивасан, Мутху, Ийенгар, Пингале** (Studies on the packaging of walnut kernels. Murthy H. B. N., Anandaswamy B., Srinivasan K. S., Muthu M., Iyengar N. V. R., Pingale S. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **A16**, № 12, 570—573 (англ.)

Изучена пригодность для хранения ядра грецкого ореха полиэтилена, плиофильма, целлюлозной пленки M.S.T., крафт-бумаги, гофрированного картона и Al-фольги и соединении с крафт-бумагой. Из пленок, фольги и бумаги изготовляли пакеты (20 × 45 *см*), из картона — небольшие ящики. В упаковку помещали по 453 *г* доброкачественного ядра с влажностью 3—4%, пакеты из пленки заклеивали термич. способом, а пакеты из бумаги, фольги и ящики клейкой лентой. Пакеты с содержимым укладывали в сосновые ящики и хранили в них при различном режиме. Серию образцов проверяли на поражаемость насекомыми — вредителями грецких орехов, для чего ящики пропитывали инсектицидами, а пакеты перед опытом окуривали метилбромидом (атмосферное давление, 27°, 30 *мг/л*, экспозиция 24 часа). Ядро хорошо сохранялось при относительной влажности 75% и 27 и 37°, а при влажности 85% и 27° поражалось бактериями через 14 дней и при 37° — через 11 дней. Критич. влажностью орехов является 4—5%. Хорошо защищали орехи от увлажнения Al-фольга, плиофильм и пленка M.S.T., однако ядро в этих упаковках быстро приобретало привкус и прогоркало. Лучше всего сохранялись орехи в полиэтилене. Насекомые проникали через все упаковки, в том числе через полиэтилен марки 100 и 200. Через толстую пленку полиэтилена марки 300 проникали лишь *Calandra*, однако обработка ящиков, где хранились пакеты, линданом надежно предохраняла их от вредителей. В. Гурни

59115. **Перспективы развития молочной промышленности. Шульц** (Die Veredelungsaufgaben der Milchindustrie. Schulz Max Erich), Milchwissenschaft, 1957, **12**, № 1, 2—8 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзорная статья об улучшении качества, стойкости и упаковки молочных продуктов, а также о произ-ве новых видов продуктов и о роли научных исследований в этой области. Е. Ж.

59116. **Принципы выбора схемы технологического процесса. Зененко Н.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 2, 24—28

Рассмотрено влияние на выбор схемы технологич. процесса молочного предприятия следующих факторов: вид поступающего сырья, технологич. оборудование на з-де и его отделениях, наличие и специализация отделений в зоне з-да, специализация з-да по государственной регистрации; объем произ-ва, качество продукта, экономичность схемы. А. П.

59117. **Наличие *Pseudomonas aeruginosa* (*Bakterium pyocyaneum*) в молоке, в частности в гарантированном молоке. Крюгер, Франк** (*Pseudomonas aeruginosa* (*Bakterium pyocyaneum*) in der Milch insbesondere in Vorzugsmilch. Krüger A., Frank W.), Arch. Lebensmittelhyg., 1957, **8**, № 12, 274—276 (нем.)

Обсеменение молока *Ps. aeruginosa* возможно при нарушении санитарно-гигиенич. условий его получения. В асептич. молоке этот микроб отсутствовал, но обнаружен при последующем загрязнении молока. Колонии *Ps. aeruginosa* отличаются от колоний кишечной палочки при выращивании посевов на твердой питательной среде (трифенил-тетразолхлорид-агар) свыше 24 час. Повышенная т-ра хранения молока, обсемененного *Ps. aeruginosa*, приводит к резкому ухудшению качества молока. При 5° молоко не изменяет своего качества в течение 3 дней. В. Богданов

59118. **Бактерии *Coli aerogenes* и их значение в производстве молока и молочных продуктов. Рашич** (Koli-aerogenes bakteriie i njihov značai u mlekarstvu. Rašić Jeremija), Mljekarstvo, 1957, **7**, № 5, 103—107 (сербо-хорв.)

Рассмотрены изменения качества молока и молочных продуктов, вызываемые присутствием бактерий *Coli aerogenes*, предложены мероприятия, уменьшающие возможность заражения этими бактериями. З. Л.

59119. **Новые производственные опыты по удалению бактерий из молока суперцентрифугированием. Симонар, Поффе, Вёйтак** (Nouveaux essais industriels de supercentrifugation bactérienne du lait. Simonart Paul, Poffé Roger, Wuytack Alois), Lait, 1957, **37**, № 365—366, 253—256 (франц.)

Опыты проводили на сепараторе производительностью 3000 *л/час*, дающем ускорение силы тяжести ~9000 *g*. В барабане сделаны 2 отверстия диам. 0,4 *мм*. Полученные результаты показывают, что данный метод позволяет удалить из предварительно нагретого молока до 97% бактерий. В. Богданов

59120. **О пастеризации молока. Адамик** (O potrzebie pasteryzacji mleka. Adamik Karol), Przegl. mleczarski, 1955, **3**, № 12, 17—19 (польск.)

Обзорная статья. Библ. 9 назв. А. П.

59121. Эффект пастеризации молочных продуктов при высоких температурах. Фут (The effect of elevated temperatures in processing dairy products. Foote George E.), South. Dairy Prod. J., 1956, **60**, № 6, 28, 30, 110—111 (англ.)

Приведены общие выводы из опытов пастеризации молочных продуктов при высоких т-рах в непрерывно-действующем трубчатом пастеризаторе фирмы Росуэлл (США). Нагрев до 104° с выдержкой 3 сек. полностью уничтожает термофильные и термоустойчивые бактерии и увеличивает срок хранения продукта. Свежее молоко, пастеризованное при 104° и сгущенное затем без добавления сахара, сохраняется при 7—12° до 3—4 месяцев. Пастеризация при высоких т-рах детских молочных продуктов, шоколадного молока и других молочных продуктов, богатых белками, улучшает консистенцию, способствует образованию неплотного, хорошо усвояемого сгустка, повышает стабильность белков. Пастеризация смеси для мороженого при 125° уменьшает расход стабилизатора в 3—4 раза. В пастеризаторе Росуэлл можно довести нагрев продукта до 150°, скорость до 5,5 *м/сек.* Пастеризатор оснащен автоматич. контрольной аппаратурой фирмы Фоксборо и приспособлен для циркуляционной хим. мойки и дезинфекции. М. Бенсон

59122. Технический прогресс в молочной промышленности. Скотт (Progress in the engineering of dairy processing. Scott J. K.), Austral. J. Dairy Technol., 1957, **12**, № 4, 150—156 (англ.)

На основании теоретич. анализа теплообменного процесса в вакреаторе разработан принцип «многоступенчатого противоточного контакта», или «паровой прошивки», т. е. использования отработавшего пара в качестве теплоагента в предыдущей ступени аппарата. Произведенная в пром-сти реконструкция вакреаторов по этому принципу значительно повысила их дезодорационную эффективность и обеспечила экономию пара. М. Бенсон

59123. Сравнительное изучение микрофлоры пастеризованного молока при хранении в стеклянных бутылках и бумажной упаковке «Tetra-Pak». Мазони, Кремонини, Бисбини (Ricerche sulla conservazione di un latte pastorizzato e confezionato in bottiglie di vetro o in «Tetra-Pak» nei riguardi della sua flora microbica. Masoni S., Cremonini G., Bisbini P.), Latte, 1956, **30**, № 7, 490—491 (итал.)

Изучена эффективность упаковки «Tetra-Pak», изготовляемой из крафт-бумаги, обработанной Na_2CO_3, парафинированной и покрытой внутри слоем полиэтилена, нанесенным при 350°. Установлено, что в бутылках после их тщательной мойки и дезинфекции перед наполнением присутствуют микроорганизмы (от 20 до 30 колоний на 1 бутылку), тогда как упаковка «Tetra-Pak» стерильна. Пастеризованное молоко в стеклянной и бумажной таре через 48 час. при 18—20° содержало почти одинаковое кол-во бактерий и при хранении в течение $\leqslant$ 15 дней в холодильнике было одинаково доброкачественным. Н. Славина

59124. Длительность сохранения качества гомогенизированного молока при хранении в замороженном состоянии. Скин, Оверкаст, Демотт (Long-term preservation of fresh fluid milkkeeping quality of frozen homogenized milk. Skean J. D., Overcast W. W., Demott B. J.), South. Dairy Prod. J., 1958, **63**, № 1, 86, 88—90 (англ.)

Изучена возможность хранения и использования замороженного молока в домашних условиях. Пастеризованное гомогенизированное молоко категории «А», обогащенное витамином «D» и расфасованное в картонную парафинированную или покрытую пленкой из пластиката тару, замораживали и хранили 16 недель при —12°. Оценка качества размороженного молока, показала, что его вкус несколько ухудшается после 12 недель; общее кол-во бактерий в 1 *мл* молока при закладке на хранение (максим. и миним.) составляло ~35 000—2000, после 16 недель хранения 15 800—1000; соответственно психрофильных бактерий 250—70 и 20—0; визуальных изменений физ. свойств молока после 12 недель хранения не наблюдается, однако через 16 недель были заметны хлопья белка; тара из парафинированного картона изменялась заметнее, чем из картона, покрытого пленкой из пластиката. При поставке доброкачественного молока хранение замороженного молока при —12° возможно в течение 12 недель. Г. Титов

59125. О привкусах молока. Данкли (Major flavour problems in the milk supply. Dinkley W. L.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1957, **36**, № 10, 44, 48, 50, 62 (англ.)

Для предупреждения появления кормовых привкусов в молоке рекомендуется очистка пастбищ от сорняков, подбор кормов, не вызывающих этого порока, скармливание подозрительных в этом отношении кормов за 4—5 час, до начала дойки, вентиляция стойловых помещений; вакреация или дезодорация молока не являются радикальным средством для освобождения от кормовых привкусов. Окисленный привкус может быть сведен к минимуму путем гомогенизации пастеризованного молока, устранения контакта молока с медью, защиты от солнечных лучей, подбора и введения в рацион кормов, повышающих стойкость молока к образованию окисленного привкуса, а также добавления к молоку некоторых антиоксидантов. Прогорклый привкус появляется при колебаниях т-ры сырого молока (СМ) в период хранения на фермах, сильном перемешивании и вспенивании теплого СМ, гомогенизации СМ или смешивании его с гомогенизированным пастеризованным молоком. Г. Титов

59126. Новые приборы «Фукома» для исследования молока. Вольфрум (Neuentwickelte «FUCOMA»-Untersuchungsgeräte. Wolfrum), Österr. Milchwirtsch., 1957, **12**, № 13, 217—218 (нем.)

Описание новых приборов, разработанных фирмой Пауль Функе, для определения т-ры замерзания молока, для встряхивания бутирометров в водяной бане при определении жира в сырье и для определения загрязненности молока. Кроме того, предложено средство «Антимодан» для обработки стен и потолков молочных з-дов с целью обезвреживания их от плесени и спор бактерий на срок до 9 месяцев. Н. Брю

59127. Повышение чувствительности некоторых методов при определении фосфатазы в пастеризованном молоке. Шёстрём, Виллáрт (Försök att öka känsligheten hos vissa metoder för fosfatasbestämnig i lågpastöriserad mjölk. Sjöström G., Willart S.), Svenska mejeritidn., 1956, **48**, № 4, 47—50; № 5, 61—64, 67—68 (шведск.)

Проведено сравнительное изучение методов определения фосфатазы: ускоренного метода Шарера в датском и шведском вариантах и лабор. методов Сандерс — Сагера и Андерсен — Вестесена (А — В). Установлена возможность повышения чувствительности всех 3 методов за счет увеличения длительности выдержки. Из лабор. методов наилучшим по чувствительности, воспроизводимости, простоте и возможности работы с большими кол-вами молока признан метод А — В, несмотря на несколько большее время анализа. Метод А — В в его оригинальном виде при увеличении длительности выдержки до 24 час. обеспечивает определение при т-ре пастеризации на 2—2,5° выше обычно применяемой. Из ускоренных вариантов несколько лучшей оказалась датская модификация метода Шарера; экстракция бутанолом в сочетании с повышением времени выдержки позволяет повысить

чувствительность этого варианта так, что он дает нужную окраску при т-ре пастеризации 72° (против 69,5° для метода Шарера в оригинальном виде).

Л. Кондратьева

59128. **Бактериологический контроль молочных заводов и оборудования. Чарлетт** (Bacteriological control of dairy plant and equipment. Charlett S. M.), Dairy Engng, 1957, **74, №** 6, 173—177 (англ.)

В целях сокращения времени получения результатов бактериологич. контроля, проводимого в условиях молочных з-дов, предложены 2 простых метода учета микрофлоры: метод непосредственного подсчета (видоизмененный метод Брида) и метод микрокультур (по Фросту). Эти способы не должны заменять чашечный метод; они позволяют установить точки загрязнения при контроле производственного процесса. Для более точных исследований должен применяться стандартный метод.

В. Богданов

59129. К методике **санитарно-бактериологического исследования молока и молочных продуктов. Шустова Л. Н., Петрович С. Л.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 9, 39—42

Обсуждаются недостатки методик определения микробов группы кишечной палочки и предложены уточнения методов.

А. П.

59130. К вопросу о **методике определения общей бактериальной обсемененности молока. Дронов** И. С., Сб. тр. Ростовск. мед. ин-та, 1957, кн. 1, 255—260

На 108 пробах сырого и пастеризованного молока проведена сравнительная оценка питательных сред для определения общей обсемененности молока — мясо-пептонного агара (МА) и агара с гидролизованным обезжиренным молоком по В. М. Богданову (АГМ). Установлено, что на АГМ кол-во колоний в 1 *мл* молока составляет 4 283 273 (среднее арифметическое), на МА — 1 634 611. МА как питательная среда не выявляет истинной бактериальной обсемененности молока, поэтому предложено внести изменение в ГОСТ 3630-47 и рекомендовать применение АГМ вместо МА.

А. Прогорович

59131. **Применимость подсчета количества бактерий и пробы на редуктазу для оценки качества заводского молока. Пиц** (Die Verwendbarkeit der Keimzahlen und der Reduktionsprobe bei der Untersuchung der Anlieferungsmilch. Pietz P.), Dtsch. Milchwirtsch., 1958, 5, № 3, 54—56 (нем.)

Обзор. Редуктазной пробой установлено, что 75% доставляемого на з-д молока содержит > 500 000 клеток в 1 *мл.* Между кол-вом бактерий, пробой на редуктазу и пробой на механич. загрязненность отмечены значительные расхождения. Между пробой на механич. загрязненность и временем обесцвечивания метиленового голубого зависимости не установлено. Альдегид-каталазная проба непригодна в качестве быстрого способа определения качества молока. Библ. 44 назв.

В. Богданов

59132. **Закваски в молочной промышленности. Дейвис** («Starters» en la industria lechera. Davis J. G.), An. bromatol., 1957, **9, №** 1, 5—48 (исп.; рез. англ.)

Назначение заквасок (З), выделение и идентификация заквасочной микрофлоры, приготовление З, случаи вялого действия З, выбор З для придания аромата маслу, а также для произ-ва йогурта и ацидофильного молока.

А. П.

59133. Мороженое. **Хамфрисс** (Ice cream. Humphriss Eric), Food Manufacture, 1958, **33, №** 2, 68—71 (англ.)

Обзорная статья со ссылками на законодательство, действующее в США и Англии, о стандартизации мороженого, обозначении его веса на упаковке, применении красителей, режиме пастеризации смеси в зависимости от оборудования, рецептурах смеси, а также о новом оборудовании для произ-ва мороженого, гигиенич. показателях мороженого и сырья.

Г. Титов

59134. **Технологические основы производства мороженого. Сабадош** (Tehnološki principi proizvodnje ice creama. Sabadoš Dimitrije), Mljekarstvo, 1957, 7, № 6, 121—127 (сербо-хорв.)

Обзорная статья.

З. Л.

59135. **Стойкость запаха ванили в мороженом. Стейниц** (Pure vanilla — best for quality. Steinitz Willis S.), Ice Cream Rev., 1957, **41, №** 2, 27, 46, 48—49 (англ.)

Ванильный экстракт высшего качества обладает стабильным запахом, который не исчезает и не разрушается при низких т-рах. В частности, он хорошо сохраняется в мороженом, так как его фиксируют жиры и сыворотка молока. Запах ванили не может перекрывать другие запахи, наоборот — они маскируют его. Ваниль не чувствуется в мороженом, если смесь приготовлена на небезупречном сырье или неправильно пастеризована, или содержит избыток кукурузной патоки, или мороженое долго хранилось. Во всех этих случаях развиваются конкурирующие запахи. Если оборудование содержится грязно, запах ванили заглушается. Если имеются корродирующие участки, он разрушается (от соприкосновения с Cu). Стремление повысить качество мороженого за счет увеличения кол-ва сухих в-в основного сырья достигает своей цели, однако следует принять во внимание, что при этом необходимо увеличить и дозу ванильного экстракта.

В. Гурни

59136. **Удаление привкусов из сливок отгонкой паром. I. Теоретические соображения и свойства применяемых в опыте веществ: диацетила и ацетоина. II. Исследования в производственных условиях с применением диацетила и ацетоина в качестве объектов испытания. Мак-Дауалл** (Steam distillation of taints from cream. I. Theoretical considerations and properties of the reference substances, diacetyl and acetoin. II. Investigations on commercial equipment with use of diacetyl and acetoin as reference substances. McDowall F. H.), J. Dairy Res., 1955, **22, №** 3, 311—327; 1956, **23, №** 1, 48—64 (англ.)

I. Посторонние привкусы и запахи из сливок удаляют промывкой, аэрацией, вакуумированием, но чаще отгонкой с паром. Для исследования скорости удаления привкусов из сливок определялись равновесные конц-ии диацетила (I) и ацетоина (II) при непрерывном испарении их из р-ров разных конц-ий. Найдено, что скорость улетучивания растворенных в сливках в-в зависит от относительной летучести (т. кип.), т-ры перегонки, а также от влияния воды на упругость паров этих в-в. При 82° I распределяется между жиром и водой в отношении 0,74 : 1. а II — в отношении 0,19 : 1. С увеличением т-ры от 38 до 82° коэф. равновесия жир : вода для I изменяется от 0,47 до 0,74, а для II остается почти постоянным. Скорость испарения I из жира приблизительно такая же, как из воды, а II в несколько раз больше, чем из воды, что согласуется с данными о равновесных конц-иях. Обсуждается применимость законов Рауля и Генри к процессу удаления посторонних привкусов из сливок.

А. Годель

II. Исследовано влияние разных режимов работы вакреатора фирмы Муррэй (Ново-Зеландия) на удаление из воды и сливок искусственно введенных I и II. Установлено, что диаметр и длина подводящей в отделитель трубы, положение регулирующего вентиля, способы подачи и скорость струи пара в обоих случаях не влияют на степень удаления I и II. Дли-

тельность контакта I и II с паром в подводящей трубе увеличивает их отделение. Удаление I не зависит от введения даже значительных кол-в пара, в то время как удаление II пропорционально кол-ву введенного пара. При т-ре 59—91° разницы в удалении I не было, но удаление II повышалось с увеличением т-ры. Отмечено, что освобождение сливок от диацетила происходит медленнее, чем воды. Г. Титов

59137. **О содержании воды в масле и его регулировании. Милетич** (O čemu zavisi sadržina vode u maslacu i kako ćemo je regulirati. Miletić Silvija), Mljekarstvo, 1957, 7, № 11, 250—252 (сербохорв.)

Содержание воды в масле зависит от т-ры сбивания, кол-ва жира в сливках и их кислотности, скорости сбивания масла. Важным фактором в регулировании содержания воды в масле является обработка масла. З. Лебедева

59138. **Консервирование сливочного масла и творога пчелиным мёдом. Азаров И.**, С. х. Башкирии, 1957, № 7, 46

Сливочное масло, уложенное в банки и залитое слоем мёда в 2—2,5 *см*, сохраняло свое первоначальное качество в течение 5 месяцев хранения при 18—20°. Творог, законсервированный мёдом таким же способом, сохранялся в течение 4 месяцев, при этом получали медовый творог приятного вкуса и запаха, более твердой консистенции, буроватого цвета. Расход меда ~30% к весу творога. А. Прогорович

59139. **Солодовый привкус масла. Челль** (Maltsmak i smör. Kjell Sune), Mejeritekn. medd., 1957, 18, № 6, 108—111, 122 (шведск.)

Добавление лейцина к снятому молоку, инокулированному бактериями, выделенными из заквасок, обусловливающих солодовый привкус, способствовало образованию этого привкуса. Все штаммы образовали ацетоин; по способности образовывать оптически деятельную молочную к-ту эти бактерии следует отнести к *Streptococcus diacetilactus*, а не к *S. lastis* var. *maltigenes*. К. Герцфельд

59140. **Исследование температуры отвердевания молочного жира. Твердохлеб Г.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 26—28

Установлено, что точки отвердевания (ТО) характеризуют физ.-хим. свойства жира более точно, чем хим. константы. На т-ру отвердевания жира и характер кривой отвердевания значительно влияет скорость охлаждения жира. С увеличением скорости охлаждения понижается ТО, кривая имеет менее выраженные переломы и становится более крутой. При очень большой скорости охлаждения можно не получить явно выраженных ТО. Молочный жир имеет несколько ТО, наиболее выраженные из них лежат в пределах 20—23°, 12—14°, 4—6° и от —2,9 до —5°. Т-ра 12—14° является критической для созревания сливок, при более высокой т-ре практически не происходит достаточного отвердевания жира. Для получения масла твердой и упругой консистенции летом необходимо быстро охлаждать сливки до т-ры 5—6°, при которой не происходит фракционной кристаллизации жира. При произ-ве масла поточным способом сливки надо быстро охлаждать до т-ры 12—14°, при которой происходит массовая кристаллизация жира.

А. Прогорович

59141. **Зависимость между органолептическими показателями качества и перекисным числом масла. Алифакс** (Relation entre l'indice de peroxyde des beurres et leurs caractères organoleptiques. Alifax R.), Techn. lait., 1957, 13, № 235, 9, 11—13 (франц.)

Исследование зависимости органолептич. показателей от перекисного числа (ПЧ) на 117 образцах масла после 10 дней хранения при 15—20° показало, что корреляция между вкусом масла и ПЧ наблюдается лишь в образцах высокого и низкого качества. При исследовании качества этих образцов при хранении в течение 1 года при —13° найдено, что ПЧ изменяются в соответствии со снижением органолептич. оценки. Рекомендуется упрощенный колориметрич. метод определения ПЧ для контроля качества масла на холодильниках с применением р-ров крезола красного различных конц-ий в качестве эталонов. ПЧ масла хорошего качества 0,07—0,30; удовлетворительного 0,30—0,50; плохого >0,60. А. Годель

59142. **Искусственное молоко для изучения сыроделия. I. Приготовление раствора казеина, сходного по составу с обезжиренным молоком. Гриндрод, Прайс, Соммер** (Synthetic milk for the study of cheese making. I. Preparation of a casein sol in semblance of skimmilk. Grindrod P. E., Price W. V., Sommer H. H.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 5, 499—507 (англ.)

Описание метода приготовления р-ра. Электрофоретич. изучение р-ра казеина показывает, что метод приготовления р-ра не оказывает влияния на казеин. Р-р казеина свертывается под действием сычуга подобно обезжиренному молоку и имеет такую же скорость коагуляции и поверхностное натяжение сгустка. Сходство казеинового р-ра с молоком подтверждается тем, что на поверхностное натяжение сгустка не влияет добавление определенного кол-ва лактозы, но оно понижается при добавлении сывороточного белка и эмульсии молочного жира. Казеиновый р-р можно использовать для стандартизации сычужных вытяжек, для изучения молочнокислого брожения и процесса сычужного свертывания молока, а также для изучения процесса сыроделия. Л. Карунина

59143. **Рационализация производства сыра. I. Исследование микрофлоры вытяжки сычужного фермента на сыворотке, молока и веществ, выделяющихся в процессе приготовления сыра. Лукка** (Razionalizzazione della produzione del formaggio grana. I. Ricerche sulla microflora di sierofermenti, latte e materiali prelevati durante le varie fasi di preparazione. Lucca Lorenzo), Latte, 1956, 30, № 6, 411—418 (итал.; рез. англ.)

Исследовано содержание бактерий в вытяжках сычужного фермента на сыворотке, в свежем молоке, в молоке после введения сычужного фермента и в сыворотке после свертывания белка и в конце обработки сырного зерна. В сывороточной вытяжке фермента при очень высокой кислотности наблюдается низкое содержание бактерий: молочнокислые бактерии представлены только палочковидными формами. В других объектах преобладала молочнокислая микрофлора — стрептококки в свежем молоке и после введения в него сычужного фермента, палочки в сыворотке после коагуляции белка и кокки в конечной сыворотке. Вредные микроорганизмы обнаружены в большом кол-ве в сывороточной вытяжке фермента (дрожжи) и в молоке (*Coli aërogenes*). Б. Хавкина

59144. **Сохраняемость сырной массы после выемки из ванны. Шарки** (Safeguarding curd after it leaves the vat. Sharkey J.), Techn. Publ. Austral. Soc. Dairy Technol., 1957, № 6, 17—21 (англ.)

Рекомендации по подготовке форм, прессованию, обработке сырного монолита горячей водой, отделке, обшивке и выдержке чеддера для выработки стойкого при хранении сыра высокого качества. Г. Титов

59145. **Антифаговые питательные среды как средство предупреждения пороков в сыроделии. Лavертон** (Antiphagen-Nährboden gegen Fehlproduktionen in der Käserei. Laverton Sylvia), Molk.- und Käser.-Ztg, 1958, 9, № 4, 92 (нем.)

Для борьбы с бактериофагами при произ-ве сыра

рекомендуется применение антифаговой питательной среды. Последняя готовится из молока и представляет собой не содержащий кальция белый порошок нейтр. р-ции. В приготовленной из этого порошка жидкой среде бактериофаг не размножается, тогда как развитие микрофлоры закваски протекает нормально и явления лизиса клеток не наблюдается. В. Богданов

59146. **Пороки, вызываемые отдельными микроорганизмами, в стерилизованном катодными лучами сыре коттедж. Боннер, Хармон, Смит** (Defects produced by spoilage organisms in cottage cheese sterilized by cathode rays. Bonner M. D., Harmon L. G., Smith C. K.), J. Dairy Sci., 1957, **40**, № 10, 1360—1364 (англ.)

12 видов бактерий, относящихся к *Achromobacter, Alcaligenes, Escherichia, Micrococcus* и *Pseudomonas*, 2 вида дрожжей *Rhodotorula* и *Torulopsis* и 3 вида плесеней *Geotrichum, Mucor* и *Penicillium* инокулировали по отдельности и в комбинации со *Streptococcus lactis* в сыр коттедж после стерилизации катодными лучами дозой 5,5 × 10⁶ ф. э. р. Пробы хранили при 20° 2—5 дней (до порчи сыра). Установлено, что *A. butyri* и *A. eurydice* продуцировали на поверхности сыра желатинообразную слизь с запахом брожения; *A. metalcaligenes* и *P. desmolyticum* — зернистую слизь; запах брожения появлялся позднее; *E. coli, E. freundii, P. desmolyticum, P. fluorescens, P. fragi, P. tralucida, R. species* и *T. candida* — желтую слизь на поверхности. Запах, цвет и свойства слизи были специфичны для каждого организма. *Achromobacter* и *Escherichia* при введении их в сыр отдельно вызывали порчу быстрее, чем в комбинации со *S. lactis;* виды *Pseudomonas* (кроме *P. fluorescens*) и оба вида дрожжей быстрее портили сыр в комбинации со *S. lactis, G. candidum, M. plumbeus. P. frequentans* дали на поверхности сыра рост с характерным для соответствующего рода плесени цветом. В пробах с *M. candidus* и *M. conglomeratus* наблюдалось повышение кислотности и отделение сыворотки, а с *M. flavus* — желтое ороговение без запаха. Г. Титов

59147. **Роль дрожжей в созревании сыров. Сообщение I. Лимбургский сыр. Каприотти** (I lieviti nella maturazione dei formaggi. I. Nota: formaggio limburgo. Capriotti Augusto), Latte, 1957, **31**, № 4, 235—244 (итал.)

Исследованы 269 чистых культур дрожжей, полученных из 5 образцов лимбургского сыра. Даны подробные характеристики некоторых из них, освещена их роль в разных фазах созревания сыров. А. Марин

59148. **Выживаемость бактерий Банга в сыре. Шёстрём** (Bangbakteries förmåga att överleva i ost. Sjöström Gunnar), Svenska mejeritidn., 1958, 50, № 10, 137—139 (шведск.)

Обзор.

59149. **Производство австрийских сыров (тильзитских) по видоизмененному способу. Ягер, Талер** (Erzeugung von österreichischen Stangenkäsen (Tilsiter) nach einer abgeänderten Herstellunsmethode. Jager H., Thaler S.), Österr. Milchwirtsch., 1956, **11**, № 15, 245—246 (нем.)

Изложены 2 способа произ-ва сыра тильзит, отличающиеся один от другого введением повышенного кол-ва чистых культур, добавлением незначительного кол-ва воды для достижения кислотности сыворотки до желаемой величины, незначительным подогревом, частичным удалением сыворотки и иным способом удаления сгустка. Опытные сыры содержали 35% жира в сухом в-ве. Сыры получили положительную оценку. В. Фавстова

59150. **Дегидрацетовая и сорбиновая кислоты как фунгициды для сыра при его созревании и хранении. Чапман** (Dehydroacetic acid and sorbic acid as fungicides for cheese during ripening and storage. Chapman H. R.), Dairy Inds, 1957, **22**, № 7, 567—570 (англ.)

Рост плесневых грибов на сырах можно подавить обработкой текстильного материала, применяемого для завертывания сыров в процессе их приготовления, сорбиновой к-той (0,4 *г*/1000 *см*²) или дегидрацетовой к-той (0,4, 0,53 и 0,65 *г*/1000 *см*²), однако дозировки варьируют для различных грибов. К. Бокарев

59151. **Питательная ценность некоторых югославских сыров, определяемая содержанием в них кальция и фосфора. Милетич** (Hranjiva vrijednost nekih naših sireva odredena sadržinom kalcija i fosfora. Miletić Silvija), Mljekarstvo, 1957, **7**, № 5, 101—103 (сербо-хорв.)

Содержание Ca и P в сырах колеблется в зависимости от технологич. процесса произ-ва сыра и его сорта. Содержание Ca составляет 0,56—1,63%, P 0,51—0,90%. Мягкие свежие сыры содержат меньше Ca и P, чем твердые сыры. З. Лебедева

59152. **Дополнительная обработка для улучшения качества пищевых продуктов. Гиллинг, Зимба** (Giving «extras» to foods pays off. Gilling Earl A., Ziemba John V.), Food Engng, 1957, **29**, № 3, 80—81 (англ.)

Изложен процесс дополнительной обработки готового сыра чеддер, предложенный фирмой Kaukauna Dairy Co. (США). Созревший сыр, очищ. от парафинированной корки, измельчают и в спец. мешалках смешивают с сухим молоком, декстрозой и др., укладывают в перфорированные чаши и коптят 24 часа дымом от орешника, после чего в куттере смешивают с луком, чесноком и вином. Фарш шприцуют в оболочки из плиофильма и получают изделия, подобные сосискам, по консистенции пригодные для намазывания на хлеб. С. Светов

59153. **О формальдегиде в сыре. Качча-Бава, Аморетти** (Della aldeide formica nel formaggio grana. Caccia Bava A. M., Amoretti L.), Chimica, 1956, **32**, № 12, 516—517 (итал.)

В некоторых провинциях Италии (правобережье По, Пьяченца, Болонья) вырабатывают так называемый зернистый сыр. В образовании зерна этого сыра участвует формальдегид (I), добавляемый при его произ-ве. Изучена применимость р-ций Хеннера, Римини и Шривера для определения содержания I в сыре. Установлено, что эти р-ции позволяют определить присутствие I в свежем сыре, изготовленном из молока, содержащего 120 *г* 10%-ного I в 1 *л*, а р-ция Хеннера — в сыре из молока, содержащего 50 *г* 10%-ного I в 1 *л*. Для обнаружения миним. кол-в I рекомендуют гидролизат сыра обрабатывать ионитом и исследовать методом хроматографии. Для изучения динамики I в сыре в процессе созревания зернистого сыра рационально применение I, меченного C_{14}. Н. Славина

59154. **Местный сорт сыра. Йоне** (Considerazioni su un particolare tipo di formaggio. Jone Rossi), Latte, 1957, **31**, № 3, 164—172 (итал.)

Изучен процесс созревания сыра местного сорта из смеси равных кол-в цельного овечьего и обезжиренного коровьего молока. Из созревающего сыра выделено 46 видов чистых культур бактерий, из которых 82,6% являются палочками и 17,4% кокками. Выделено 13 штаммов *Lactobacillus casei*, 2 штамма *Microbacterium lacticum*, 1 штамм *Lactobacillus bulgaricus*, 15 штаммов *Bacillus subtilis*, 2 штамма *Bacillus cereus*, 5 штаммов *Bacillus coagulans*, 5 штаммов *Strept. lactis*, 1 штамм *Strept. equinus*, 1 штамм *Microc. epidermidis*, 1 штамм *Strept. faecalis*. Приведены их биохим. свойства, скорость пептонизации и свертывания молока при 27, 37 и 45° и накопление молочной к-ты через 24 часа инкубации и к моменту коагуляции. Описана

техника выделения чистых культур, приведены составы сред. Т. Добрынина

59155. Усовершенствование методики определения продуктов распада белковых веществ сыра. Гонашвили Ш. Г., Сб. тр. Н.-и. ин-т животноводства ГрузССР, 1957, 2, 284—289 (рез. груз.)

Предложено вместо раздельного определения в водн. вытяжке сыра азота альбумоз и пептонов, а также азота параказеина, осаждаемого при кислой р-ции, и белков, осаждаемых при нейтр. р-ции (Инихов Г. С., Брио Н. П., Химический анализ молочных продуктов, 1951 г.), производить определение общего белкового азота водн. вытяжки сыра и суммарное определение азота пептонов и альбумоз. Изложены методики. А. П.

59156. Усовершенствование технологии брынзы. Кюркчян В. Н., Бюл. научно-техн. информ. Арм. н.-и. ин-та животноводства и ветеринарии, 1957, № 1, 22—24

Разработаны условия посола, созревания и хранения брынзы в рассоле, обеспечивающие приготовление продукта более высокого качества по вкусу с содержанием соли 5—7%, вместо 6—8%. А. П.

59157. Механизация набивки брынзы в бочки. Прекопп (Strojný ubiják sudovanej bryndze. Prekopp Ivan), Průmysl potravin, 1957, 8, № 11, 604 (словацк.)

Простое приспособление для набивки грудкового овечьего сыра (полуфабрикат для произ-ва брынзы) в бочки имеет вид двухплечего рычага. К концу одного плеча укреплен на шарнире вертикальный, опускающийся в кадку пест, а к концу другого плеча — шатун, который эксцентрично присоединен к вращающемуся колесу, что обеспечивает ударное действие песта. Для набивки 100 *кг* сыра в кадки ручным способом требуется 1 час 17 мин., а при помощи этого устройства 35 мин. Устройство пригодно для набивки в бочки масла, капусты и т. п. Приведен фотоснимок. Г. Титов

59158. Быстрое определение воды в брынзе. Рошу (Determinarea rapidă a apei din brînză. Roşu D.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 7, 14—15 (рум.)

Описание экспресс-метода определения воды в брынзе с помощью весов «Перплекс» (при их отсутствии можно пользоваться технич. или фармацевтич. весами), основанного на выпаривании воды в присутствии парафина. Время определения 15—20 мин. А. Марин

59159. Трубопроводы в молочной промышленности. Ло (Melkleidingen in het zuivelbedrijf. Loo L. G. W. v. d.), Zuivel, 1958, 64, № 2, 27, 29; № 3, 47, 49—51 (гол.)

Наименьшую шероховатость ($< 3\ \mu$) внутренней поверхности имеют бесшовные холоднотянутые трубы из нержавеющей стали 18/8 после отжига, дополнительной вытяжки и внутренней электрополировки. Трубы из черного или синего полиэтилена с внутренним диам. 11 *мм* и толщиной 2 *мм* применены для транспортирования молока с альпийских лугов на молочные з-ды. Успешно применяют трубы из акулона (нидерландского найлона). К. Герцфельд

59160. Очистка и обеззараживание молочных цистерн. Ло (Het reinigen en ontsmetten van melktanks. Loo L. G. W. v. d.), Zuivel, 1957, 63, № 32, 695, 697, 699, 701 (гол.)

Очистку и обеззараживание молочных цистерн производят аэрозолем дезинфицирующих в-в с помощью распылителя с компрессором производительностью 5 *м³/час* и давл. 2 *атм*; длительность обработки 1 мин. на 1 *м³* емкости цистерны, с применением препарата Halamid, содержащего 24—25% активного Cl. Препарат Trifax распыляют с паром в кол-ве 1 *л* 0,25%-ного водн. р-ра на 1 *м³* объема цистерны. Formulsin распыляют спец. распылителем, представляющим воздушную турбинку, полая ось которой делает 16 000 об/мин. Облучение УФ-лучами цистерны емк. 2,5 *м³* в течение 30 мин. понизило содержание бактерий с 1 050 000 до 400 в 1 *мл*. К. Герцфельд

59161. Способы мойки и дезинфекции машин в молочной промышленности. Санвик, Скульберг (Forsøk over vaske- og desinfeksjonsmetoder for melkemaskiner. Sandvik Olav, Skulberg Anton), Meieriposten, 1956, 45, № 41, 815—821; № 42, 825—831 (норв.)

Результаты бактериологич. оценки различных способов очистки оборудования. А. П.

59162. Механизированная линия убоя свиней и ее экономические показатели. Козанек, Пиньёс (Mechanisovaná linka pro porážku prasat a její ekonomické výsledky. Kozánek Václav, Piňos Antonín), Průmysl potravin, 1957, 8, № 8, 401—407 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описание полностью механизированной линии производительностью 100 голов в 1 час. Приведены ее технологич. и экономич. преимущества: повышение производительности труда, уменьшение трудоемкости процессов, улучшение качества обработки и гигиенич. условий, снижение производственных расходов. А. П.

59163. Жирные кислоты, входящие в состав липидов мышечной и жировой ткани бараньего филе. Хартман, Шорленд (The fatty acid composition of lipids in the muscle and fatty tissues of loin mutton chops. Hartman L., Shorland F. B.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 7, 428—432 (англ.)

Бараньи филейные отрубы содержат 13,4—17% костей, 42,2—48,5% мышц и 38,1—40,8% жировой ткани. В тушах с признаками жирового перерождения мышечная ткань (МТ) не обнаружена, костей найдено 19,6%, жира 80,4%. В бескостных тканях филе 84,2—87,3% всего жира сосредоточено в жировой ткани (ЖТ). Данные, характеризующие состав липидов МТ и ЖТ отрубов, согласуются с литературными данными. Ненасыщ. жирные к-ты C_{20} в ЖТ составляют 0,8—1,2% от общего кол-ва жирных к-т, а в МТ — 3,2—3,3%. Липиды ЖТ содержат больше стеариновой, но меньше пальмитиновой к-т, чем липиды МТ и, следовательно, липиды ЖТ хуже перевариваются, чем липиды МТ, о чем свидетельствует и т-ра плавления (соответственно 46—48° и 43—44°) Е. Грищенко

59164. Применение облучения в мясной промышленности. Джинлеский (Prinema sterilizacije zračenjem u industriji mesa. Džinleski B. G.), Veterin. glasnik, 1957, 11, № 2, 258—263 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. С. Б.

59165. Изучение действия ионизирующих излучений на личинок трихинелл. Шихобалова Н. П., Шехтман Я. Л., Карманова Е. М., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-та гельминтол., 1957, № 1, 23—26

Установлено, что сравнительно небольшие дозы рентгеновских лучей задерживают развитие трихинелл, подавляя в первую очередь их продуктивную способность. Предельной дозой, после облучения которой трихинеллы сохраняют способность развиваться до половозрелого состояния, является 8000 рентген. А. П.

59166. Отношение метионала к запаху облученного мяса. Уиттинг, Бацер (Relation of methional to the odor of irradiated meat. Witting L. A., Batzer O. F.), Food Res., 1957, 22, № 2, 237—238 (англ.)

При исследовании в-в, обусловливающих запах мяса, облученного γ-лучами, в мясе обнаружены меркапта-

ны, α- и β-ненасыщ. альдегиды и перекисные соединения. Около 30% всех карбонильных соединений, образуемых при облучении лярда, являются α- и β-ненасыщ. В присутствии перекисных катализаторов или аскаридола метилмеркаптан конденсируется с акролеином, давая высокий выход метионала (3-метилтиопропионовый альдегид). Смесь, содержащая метионал, имела запах, типичный для измельченной говядины, облучаемой 2—4 *M* ф. э. р., смесь, содержащая 3-метилтиобутиловый альдегид, имела запах, типичный для мяса, подвергшегося более высокой дозе облучения (8—10 *M* ф. э. р.). Приведены физ. константы этих соединений. В. Крылова

59167. **Относительная эффективность трех антибиотиков при хранении мяса птицы. Уэлк, Фрай, Марион, Стейделман** (Relative efficacy of three tetracyclines with poultry meat. Wells F. E., Fry J. L., Marion W. W., Stadelman W. J.), Food Technol., 1957, **11**, № 12, 656—658 (англ.)

Тушки кур после первичной обработки разрубали пополам и половинки погружали на 15 мин. в р-р хлортетрациклина (I), окситетрациклина (II) или тетрациклина (III) (10 *мг/л*). После обсушивания и упаковки в полиэтиленовые пакеты куры хранились при т-ре 0°, 3, 9 и 12°. Наступление порчи определяли по появлению неприятного запаха или слизи. Установлено, что наиболее эффективным является **I**, он удлиняет время хранения при 3° на 61,4%, **II** — на 23,8% и **III** — на 39,4%. На обработанных антибиотиками тушках обнаружен рост дрожжей. При обработке птицы на небольших предприятиях при т-ре 9 и 12° обнаружен рост бактерий группы *Flavobacterium*. С. Елманов

59168. **Холодильное хранение мяса. Моранж** (Les applications du froid à la viande. Mauranges P.), Semaine méd., 1957, **33**, № 5, 187—188 Repr.-L'hôpital (франц.)

Во Франции 12% общественных и 100% частных промышленных скотобоен имеют холодильники. Почти все мясные лавки оборудованы камерами и шкафами для хранения мяса в охлажд. виде. Замораживание мяса производится только для дальних экспедиций и для армии. В этом случае мясо снимается с костей, укладывается в ящики по 20 *кг* и замораживается. Мороженое мясо используется также для обеспечения непрерывной работы мясоперерабатывающих з-дов. Быстрое замораживание мяса в четвертинах до —10° производится в туннелях (370 *т/сутки*) при т-ре воздуха —30, —40° и скорости ⩾ 3 *м/сек* в течение 24 час. Рекомендуют хранить замороженную свинину ⩽ 6 месяцев. При хранении мяса при —14° (т-ра поддерживается потолочными батареями непосредственного испарения) в течение первого месяца теряется 0,2% его веса. В Швейцарии иногда поддерживают иней на четвертинах мяса для предохранения поверхностного слоя мяса от высыхания и окисления. В Европе мясо обычно охлаждают немедленно после убоя. В США мясо перед охлаждением созревает при ~ 37° в течение нескольких часов после убоя, действие УФ-лучей защищает его от микроорганизмов. А. Орлов

59169. **Обработка мяса холодом. Тьерсонье** (Le traitement frigorifique de la viande. Tiersonnier B.), Rev. conserve France et Union franç., 1957, jan., 100—106 (франц.)

Освещены вопросы, связанные с послеубойными изменениями мяса. Приведены также режимы холодильной обработки мяса во Франции: охлаждение при 0°, +2°, относительной влажности воздуха 85%, коэф. обмена воздуха 40; при хранении охлажд. мяса соответственно 0°, +2°, 85—90%, 10—15. Для медленного замораживания мяса т-ра в камере —10, —25°, а при быстром замораживании мяса т-ра —35°, —40° при скорости воздуха 4—5 *м/сек*. Замороженное мясо хранят при —18, —20°. При разрубке охлажд. мяса или при его обвалке в помещении поддерживается т-ра +10°, относительная влажность воздуха 45% и коэф. обмена воздуха 7—12. А. Орлов

59170. **Быстрое охлаждение мясных туш на бойнях Роттердама. Росмален** (De snelkoeling van vlees aan het openbaar slachthuis Rotterdam. Rosmalen W. C. van), Meded. Nederl. verenig. koeltechn., 1958, **51**, № 1, 8—14 (гол.)

Вес мясных туш, охлаждаемых в туннелях, снижался за первые 55 час., но далее, при отключении охлаждения и работе вентиляторов, опять увеличивался. При перенесении охлажд. мяса во влажную атмосферу и обратно в холодильник, конденсированная на поверхности влага удалялась, частью всасываясь в мясо, и мясо приобретало нормальный внешний вид. Средние потери за счет усушки в туннелях 1,2—1,6%, в зависимости от упитанности туш. К. Герцфельд

59171. **Охлаждение мяса на Белградской бойне. Вучкович** (Iskustva o hladenju mesa u beogradskoj klanici. Vučković K.), Veterin. glasnik, 1957, **11**, № 11, 1084—1087 (сербо-хорв.)

Через 3—4 часа после убоя туши помещают в камеру предварительного охлаждения с т-рой 8—10°, где их выдерживают 24 часа, после чего направляют в холодильник с т-рой от —1 до +4°. Мясо в холодильнике имеет т-ру ~ 4°, pH 5,5—5,8. З. Лебедева

59172. **Охлаждение, замораживание, хранение и транспортирование мороженого мяса. Хикс, Говард, Кесс** (The cooling, freezing, storage and transport of frozen meat. Hicks E. W., Howard A., Kaess G.), Food Technol. Austral., 1957, **9**, № 5, 247, 249, 254; Refrig. J., 1957, **10**, № 7, 23, 26—29 (англ.)

Обзор основных положений по указанным вопросам на 9-м Международном конгрессе холодильщиков в Париже в 1955 г. С. Е.

59173. **Мясо в целлофане. Моранж** (La préparation et la distribution des viandes sous cellophane. Mauranges P.), Semaine méd., 1957, **33**, № 5, 191—192 (франц.)

После 2—5 дней пребывания мяса в камере охлаждения его направляют в специально оборудованный зал с т-рой ⩽ 8°, расфасовывают в целлофан и хранят при +2° до момента отправки в магазины, где их хранят в охлаждаемых витринах при 0—2°. В настоящее время во Франции выпускают в сутки 100 *т* мяса в целлофане, а в ближайшее время будет выпускаться 200 *т*. Мясо от убоя до момента продажи находится под неослабным санитарно-ветеринарным контролем и содержится и перевозится при т-ре ⩽ 2°; оно сохраняет нормальный цвет, вкусовые качества и свободно от загрязнений. А. Орлов

59174. **Соленость, ощущаемая на вкус, и содержание соли в ветчине. Спанцаро** (Salinité gustative et teneur en sel des jambons. Spanzaro F.), Rev. conserve France et Union franç., 1957, juin, 68—70 (франц.)

Обсуждается явление часто наблюдаемого несоответствия фактич. содержания соли в соленом мясе, определяемого хим. методами, органолептич. ощущению солености. «Показатель солености», предложенный для оценки ощущаемой на вкус солености ветчины и других видов соленого мяса (РЖХим, 1957, 56457), может быть с успехом применен при характеристике органолептич. качеств не только разнообразных мясных продуктов, но и всех продовольственных товаров, при произ-ве которых добавляется соль. Установлено, что при органолептич. испытании ветчины не обнаруживается ~ 51,6—53,6% действительного содержания соли. В. Гживо

59175. Указания по отбору проб рассола с разной глубины при посоле мяса. Гыпр, Волец (Návod na braní vzorků láků z různé hloubky kádí nakládání masa. Hypr Igor, Volec Jan), Průmysl potravin, 1957, 8, № 2, 93—95 (чешск.)

Для отбора пробы рассола с поверхности пользуются устройством из пробирки с грузиком (60 *г*) и стерильной резиновой пробки. К верхнему концу пробирки привязан шпагат. Пробирка погружается под поверхность рассола и быстро заполняется. После вытаскивания ее немедленно закрывают стерильной пробкой. При отборе пробы с любой глубины пользуются пробиркой с грузиком, закрытой резиновой пробкой, в которой сделан вырез в виде желобка, расширенного к нижнему концу пробки. Пробка до половины вставлена в пробирку, к верхнему концу которой привязан шпагат, намотанный на катушку. Глубину погружения определяют по длине размотанного шпагата. Для отбора пробы со дна чана применяют перевернутую пробирку с отверстием в дне. В отверстие входит стеклянная палочка с расширением на обоих концах. К верхнему концу палочки привязан шпагат. Как только пробирка достигнет дна чана, шпагат провисает и палочка перестает закрывать отверстие в дне пробирки. Б. Адамец

59176. Спектральное исследование пигментов вареного соленого мяса. Таппел (Spectral studies of the pigments of cooked cured meats. Tappel A. L.), Food. Res., 1957, 22, № 5, 479—482 (англ.)

Установлено, что пигментом вареного соленого мяса является NO-гемохром денатурированного глобина со спектром в области 480 *мμ*. С. Е.

59177. Повышение качества мясных продуктов путем улучшения их рецептуры и правильного сортового деления мяса. Крюгер (Qualitätsverbesserung durch fachgerechte Fleischwertsortierung und richtigen Rohstoffeinsatz. Krüger Fr.-Wilh.), Fleischermeister, 1958, 12, № 1, 4—7 (нем.)

Обсуждаются вопросы рентабельности произ-ва колбас и других мясных изделий. С. Е.

59178. Влияние добавления антибиотика и жира в кормовой рацион свиней и введения фосфатов в шприцовочный рассол на качество копченых окороков. I. Потери при тепловой обработке, вкусовые свойства, отделяемость жира, нежность мяса по тендерометру. Махон, Хог, Ликинг, Лим, Фентон (The quality of smoked ham as affected by adding antibiotic and fat to the diet and phosphate to the cure. I. Cooking losses, palatability, separable fat, and shear values. Mahon Patricia, Hogue Debrah, Leeking Phyllis, Lim Eulalia, Fenton Faith), Food Technol., 1956, 10, № 6, 265—272 (англ.)

Указано, что $\geqslant 80\%$ рыночной свинины составляет мясо животных, кормовой рацион которых содержал антибиотики. Добавление в рацион жиров является попыткой использования для удешевления откорма излишков животного жира, образовавшихся вследствие появления новых моющих средств. Исследованы 62 окорока весом по $\sim 4{,}5$ *кг*, полученных от 3 опытных групп животных, в рацион которых добавлялся препарат «Аурофак», содержащий хлортетрациклин и витамин B_{12}, из расчета 20 *мг* антибиотика на 1 *кг* корма или жир в кол-ве 3% или вводились оба ингредиента. Рассол для фосфатного посола содержал 60 *г* динатрийфосфата на 1 *л*. После копчения окорока запекали при 148,8° до достижения т-ры 76,6° в толще продукта. Установлено, что разница в рационах и в составе рассола не оказывает заметного влияния на органолептич. свойства продукта и не ухудшает его качества. Г. Любовский

59179. Рациональные методы микробиологического контроля в колбасном производстве. Хейфец М., Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 50—51

Изложены методы определения кишечной палочки и общего кол-ва микроорганизмов в колбасных изделиях, а также определения обсемененности рук рабочих и поверхности оборудования, применяемые на Ленинградском мясокомбинате. А. П.

59180. Мясные консервы, соленые и колбасные изделия. Микрофлора молока в сырокопченой колбасе. Спанцаро (Conserves de viande salaisons charcuterie. Les ferments lactiques dans le saucisson sec. Spanzaro F.), Rev. conserve France et Union franç., 1957, jan., 81—82, 85—86 (франц.)

Сырокопченая колбаса, распространенная во Франции, подвергается сложному процессу созревания, в котором принимают участие молочнокислые бактерии. Спец. лаборатории изолировали бактерии, специфичные для созревания мяса. Однако добавление чистых культур требует большой точности. Поэтому к чистым культурам добавляют сухое обезжиренное молоко или лактозу, которые являются защитной средой для молочнокислых бактерий и облегчают равномерное распределение их в фарше. А. Орлов

59181. О применении аскорбиновой кислоты при изготовлении вареных сосисок. Риглер (Über die Anwendung v. Askorbinsäure bei der Herstellung v. Brühwürstchen. Rigler F.), Arch. Lebensmittelhyg., 1958, 9, № 3, 51—52 (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. А. Е.

59182. Усовершенствование поточной линии обработки введением новой машины. Хейвигхорст (New inter-leafer perfects straight-line processing. Havighorst C. R.), Food Engng, 1957, 29, № 6, 104—106 (англ.)

Описано усовершенствование процесса изготовления мясного полуфабриката, состоящего из нескольких тонко нарезанных (0,40—6,35 *мм*) ломтиков мяса. В процесс введен полуавтомат, перекрывающий определенное кол-во ломтиков мяса (напр., 6) прокладкой из провощенной бумаги; это дало возможность полностью перейти на поточное произ-во продукта. С. Светов

59183. Физические свойства бульона, студня и жира. Горбатов А., Горбатова В., Мясная индустрия СССР, 1958, № 1, 53—55

Исследованы уд. вес, коэф. температурного расширения, вязкость, предельное напряжение сдвига при различных т-рах. А. П.

59184. О быстром определении влаги, жира и соли в мясном сырье, полуфабрикатах и продуктах. Литош, Кожишек, Форжтова (K problému rychlého určování vody, tuku a soli v masných surovinách poloproduktech a produktech. Litoš F., Kožíšek R., Fořtová J.), Průmysl potravin, 1957, 8, № 1, 46—49 (чешск.)

Проведено сравнительное изучение методов определения влаги в мясе, фарше и колбасных изделиях в сравнении с методом сушки при 106° с песком до постоянного веса. Удовлетворительные результаты дает сушка ИК-лучами при 170—175° в чашке диам. 6—6,5 *см*. Н. Бакалов

59185. Дифференциация и изучение сальмонелл в мясопродуктах. У Гуан-сянь, Чжунго шоуи цзачжи, Кит. ветеринария, Chinese Veterin. J., 1957, № 4, 171—173 (кит.)

59186. Изучение хранения утиных яиц. Бос, Махадеван (Studies on the preservation of duck eggs. Bose S., Mahadevan T. D.), World's Poultry Sci. J., 1957, 13, № 2, 125—131 (англ.)

Изучены свойства свежих утиных яиц и изменения их при различных сроках хранения и способах обра-

ботки. Установлено, что утиные яйца при хранении значительно более стойки, чем куриные. Они могут заменить куриные в вареном виде или в виде яичницы. Их желток равноценен куриному, но белок значительно хуже сбивается и дает менее стойкую пену. Кексы на утином белке имеют меньший объем и структуру по сравнению с кексами на курином белке. С. Светов

59187. **Влияние способа укладки яиц на стойкость их при хранении и при транспортировке. Орел, Мусил** (Vliv polohy vajec při uchování a manipulaci na jejich tržní jakost. Orel Vítězslav, Musil František), Průmysl potravin, 1957, 8, № 3, 136—139 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Яйца хранили в горизонтальном положении и тупым концом вверх или вниз. При хранении качество яиц оценивали по колл. состоянию белка, по положению желтка и по размеру воздушной камеры. Опыты с транспортированием яиц проводили при перевозке их на автомашинах при тихой и быстрой езде с укладкой яиц в прессованную или решетчатую картонную тару. Установлено, что наилучшая укладка яиц тупым концом вверх; через 10 дней хранения при 25° яйца, уложенные тупым концом вниз, показали ухудшение колл. состояния белка на 6—7% больше, чем яйца, хранившиеся в обратном положении. Наихудшей оказалась горизонтальная укладка. Н. Баканов

59188. **Антибиотики в рыбной промышленности. Смотряева Е. А., Равич-Щербо Ю. А., Дуброва Г. Б.**, Рыбн. х-во, 1958, № 1, 76—79

Обзорная статья. А. П.

59189. **Опыты по применению биомицина при хранении рыбы и рыбного филе. Дуброва Г. Б., Сахарова Т. Н.**, Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1957, вып. 11, 50—54

Добавление биомицина (I) в воду при содержании живой рыбы в непроточной воде не влияет заметно на поведение рыбы. Рыба, содержащаяся в прижизненный период в воде с добавлением I, более стойка в хранении, чем рыба, не обработанная I. Филе, обработанное I в кол-ве 50 *γ/мл*, сохраняет свежесть в течение 5 суток. I может быть рекомендован в качестве добавки в фиксатор рыбного филе при установлении безвредности его конц-ии 50 *γ/мл*. А. Прогорович

59190. **О значении величины pH в рыбной промышленности. Зейдель** (Zur Bedeutung des pH-Wertes in der Fischwirtschaft. Seidel G.), Dtsch. Fisch.-Ztg, 1956, 3, № 6, 161—164 (нем.)

Рассмотрена возможность применения определения pH для оценки качества рыбы-сырца и готовой рыбной продукции. Дан краткий обзор существующих методов определения pH. Л. К.

59191. **Замороженная быстрым способом ярмутская копченая сельдь. Хаммонд** (Quick-freezing Yarmouth bloaters. Hammond A. Edward), Food, 1957, 26, № 314, 419—423 (англ.)

После обычного посола и копчения сельдь потрошат, обезглавливают и после удаления костей тушки упаковывают по 3 шт. в картонные провощенные коробки, имеющие на крышке отверстия по форме сельди. Коробки завертывают в целлофан, запечатывают термич. способом и помещают в камеру для быстрого замораживания контактным способом. Замороженная копченая сельдь может храниться при т-ре $< 0°$ в течение $\geqslant 6$ месяцев. А. Юдицкая

59192. **Замораживание и хранение рыбы в альгинатном желе. Зуйкова Л. П.**, Научно-техн. бюл. Н.-и. ин-та механиз. рыбн. пром-сти ВНИРО, 1957, № 3-4, 71—73

Разработана рецептура альгинатного желе: 1% Na-альгината, 0,01% $CaCl_2$, 0,01% $MgCl_2$, 1% 40%-ной молочной к-ты и вода. Салаку для опытного хранения погружали в желе, укладывали в картонные коробки и заливали желе. Кол-во желе составляло 40—60% к весу рыбы. Замороженная салака в желе, хранившаяся при —20 и —25° в течение 5 месяцев, не изменила первоначального качества, имела блестящую поверхность кожи, плотную консистенцию, красные жабры, совершенно свежие внутренности. Вкус салаки хороший. Контрольная салака, замороженная в ледяном блоке, после такого же срока хранения находилась на грани перехода во II сорт, а салака сухого замораживания была II сорта. А. Прогорович

59193. **Значение быстрого замораживания для экономики рыболовства в Нидерландах. Костер** (De economische betekenis van het snelvriezen voor de Nederlandse visserij. Koster C.), Meded. Nederl. verenig. koeltechn., 1957, № 121, 20—26 (гол.)

59194. **Способ предотвращения порчи рыбопродуктов, вызываемой окислением жира. VII. Способ защиты арамаки (малосольный лосось) от порчи, обусловленной окислением жиров, с помощью 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола. Тояма, Ямагути, Саруя** (Toyama Kenzo, Yamaguchi Noriyuki, Saruya Kuman), Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 22, № 6, 383—385 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезол (I), может быть использован в качестве антиоксиданта для арамаки. Достаточно 0,0025—0,005% I от веса филе, Бутилоксианизол также пригоден в конц-ии 0,0025%, хотя сообщает продукции желтый оттенок. Линтон С (смесь изоамилгаллата с лимонной к-той) не пригоден, так как окрашивает рыбу в фиолетовый цвет подобно пропилгаллату. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 45008. Т. Волкова

59195. **Исправление к статье: Попов А. В. «Посол рыбы шприцеванием»**, Рыбн. х-во, 1957, № 1, 16

К РЖХим, 1958, 37982.

59196. **Изучение процесса холодного копчения рыбы. 1. Рассмотрение методов оценки степени извлечения соли из соленой рыбы. Окуда, Исикава** (Okuda Yukio, Ishikawa Senji), Хокусуйси гэппо, 1957, 14, № 10, 440—448 (японск.)

59197. **Добыча морской рыбы и рыбные консервы. Биан** (Pêches maritimes et conserves de poissons. Bihan F.-Y.), Rev. conserve France et Union franç., 1957, juin, 89, 90, 92 (франц.)

Обсуждены вопросы снабжения з-дов сырьем для произ-ва рыбных консервов. Приведены некоторые данные об улове и кол-ве поступающей на консервные з-ды морской рыбы: макрели, сардин и тунца. В. Гживо

59198. **Специальный случай потемнения консервированных креветок (его причины и предупреждение). Куайи** (Cas spécial de noircissement de crevettes mises en conserve. (Ses causes, ses remèdes). Coillie L. Van), Rev. conserve France et Union franç., 1957, jan. 65—67 (франц.)

Потемнение креветок наблюдалось только в банках из белой лакированной жести, тогда как креветки в тщательно вылуженных банках сохраняли бледно-розовый цвет. На пергаментной бумаге, предохранявшей креветки от соприкосновения со стенками лакированной банки, также находили черные пятна. Они располагались вдоль бокового шва и мест спайки банок. Наиболее потемневшие креветки прилегали к черным пятнам на бумаге. Установлено, что Pb и Cu не участвуют в образовании темных пятен, потемнение консервов вызывает Fe. В консервных банках почти всегда имеются мелкие непролуженные участки (поры), железо быстро корродирует. Нарастание конц-ии Fe^{2+} в присутствии ионов S^{2-}, образованных при распаде белков креветок, способствует образованию не-

растворимого FeS и появлению черных пятен. Эффективно применение лака, содержащего в-ва (напр., ZnO), способные реагировать с H_2S, а также создание окисной пленки обработкой в электролитах или пленки хроматов и фосфатов, погружением белой жести в горячие водн. р-ры, состоящие из полифосфатов, бихромата и каустич. соды. Cu и Pb могут образовать сернистые соединения в кислой среде, поэтому необходимо избегать соприкосновения с ними в процессе консервирования. Следует применять оборудование из нержавеющей стали и алюминия. А. Орлов

59199. Регулируемое охлаждение обеспечивает хорошее качество рыбных палочек. Трауберман (Controlled cooling: key to quality fish sticks. Trauberman Leonard), Food Engng, 1956, 28, № 5, 61, 189 (англ.)

Быстрое охлаждение рыбных палочек (П) после обжаривания обеспечивает сохранение их качества, предотвращая развитие бактерий и промасливание коробок. Описана непрерывно действующая линия охлаждения, обеспечивающая снижение т-ры внутри П с 49—71 до 15—24° за 15—20 мин. После упаковки на автомате П поступают на склад для хранения при —18°. В процессе произ-ва систематически осуществляется органолептич., бактериологич. и весовой контроль. А. Юдицкая

59200. Изучение физико-химических свойств морских продуктов. II. Анализ упругих свойств ткани каракатицы, высушенной нагреванием. Кисимото, Фудзита (Studies on physico-chemical properties of marine products and related substances. II. Analysis of elastic behavior of thermally contracted dried cuttle-fish. Kishimoto Akira, Fujita Hiroshi), Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 22, № 5, 293—296 (англ.)

В соответствии с теорией сетевидного строения полимеров теоретически обоснованы опыты (см. РЖХим. 1958, 23134) по набуханию двухкомпонентных систем высушенной ткани каракатицы (К) в воде, р-ре мочевины (I) или $NaHSO_3$. Усилие, необходимое для растяжения твердого тела, состоящего из одного компонента, выражается как $f = f_E + f_S$, где $f_E = (\partial E / \partial l)_{T,V}$ — изменение внутренней энергии тела E по длине l при постоянных т-ре и объеме; $f_S = -T(dS/dl)_{T,V}$ — сила, определяемая изменением энтропии S по длине l при постоянных объеме и т-ре. Так же $f_S = T(\partial f/\partial T)_{\alpha,l}$, где α — относительное удлинение. В случае каучукоподобных полимеров f_E мало и в идеальном случае равно нулю, и при набухании $[RT_{p_2}(v_2)^{1/3}]/M_G \cdot (\alpha - 1/\alpha^2)$, где M_G — средний мол. вес цепи полимера между поперечными связями. При постоянных т-ре и степени набухания f изменяется линейно в зависимости от $(\alpha - 1/\alpha^2)$. Данное ур-ние к рассматриваемой системе полностью не применимо, но используется для ориентировочного вычисления M_G. При набухании К в воде при 50° f_S положительно при значениях α от 1 до 1,10, а f_E отрицательно. Увеличение f_S с ростом α указывает на происходящую при растяжении K ориентацию цепей его молекул. Большой отрицательный энергетич. эффект указывает на образование новых связей между цепями по мере их выпрямления при растяжении, что понижает внутреннюю энергию системы и способствует натягиванию образца. Главную роль в этом эффекте, наблюдаемом также для казеина и найлона, играют водородные связи. Данные по набуханию К в воде близки к характеристикам, получаемым для натурального каучука при сильном его растяжении. M_G для этого случая практически не зависит от т-ры и при 10, 30, 45 и 48° соответственно равен 6500, 6100, 5900 и 6000. При набухании К в I M_G заметно повышается и по мере увеличения конц-ии I при 30° равен 7000, 88 000, 10 000 и 38 000 соответственно конц-иям 0,5, 1,2 и 5M. Известно, что I разрушает водородные связи, поэтому делается вывод о преобладании последних среди связей цепных молекул К. Величина M_G, вычисленного при набухании К в $NaHSO_3$ равна, примерно, таковой при набухании в воде (6000), следовательно $NaHSO_3$ не разрушает поперечных связей. Поскольку $NaHSO_3$ способен разрушать дисульфидные связи, вероятно отсутствие их в К. А. Юдицкая

59201. Современные проблемы санитарии рыбной промышленности. Витфогель (Moderne Probleme der Fischhygiene. Wittfogel H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1957, 8, № 4, 73—76 (нем.)

Рассмотрены санитарные условия лова, транспортирования, хранения и обработки рыбы. Полнота посмертного окоченения рыбы находится в обратной зависимости от длительности нахождения рыбы в сетях и механич. воздействий при перевозке и хранении, вызывающих уменьшение запасов гликогена в мышцах рыбы и сильно снижающих содержание креатинфосфата и аденозинтрифосфата. Рыба, хранящаяся 5—7 дней, должна быть разделана и промыта морской водой, содержащей NaOCl или газообразный Cl. Хранение ее следует производить в штабелях высотою ⩽65 *см*. Теоретически для хранения рыбы требуется 20% льда (от ее веса), практически 40—60%. Лучшими бактерицидными добавками ко льду являются формальдегид и $NaNO_2$ (0,1—0,2% от веса льда), увеличивающие срок хранения на 4—5 дней. Антибиотики, в частности «Acronice» (смесь ауреомицина (I) с «гомогенизаторами» — карбометацеллюлозой и ирландским мхом), удлиняют срок хранения на 7—10 дней. Большая часть I накапливается в коже рыбы, в мясе он обнаруживается на 9—12 день хранения. При последующей тепловой обработке рыбы I разрушается и его содержание падает с 5 до 0,25—1,0 γ/*г*. Указано на необходимость создания новых объективных методов контроля качества рыбы. Обнадеживающие результаты дает прибор для определения степени порчи рыбы по измерению ее электропроводности, но требуется уточнить зависимость электропроводности от вида рыбы, ее физиологич. состояния, сезона лова и других факторов. Лучшими в настоящее время являются следующие объективные методы контроля: подсчет микроорганизмов, определение pH, содержания триметиламина, летучих оснований и редуцирующих в-в. Разработан быстрый способ прямого подсчета микроорганизмов с одновременным определением летучих редуцирующих в-в йодометрич. методом. А. Юдицкая

59202. Новое в химии кофе. Субраманьян, Натараджан, Бхатия (Some newer knowledge on coffee. Subrahmanyan V., Natarajan C. P., Bhatia D. S.), Indian Coffee, 1958, 22, № 1, 13—[illegible] (англ.)

Обзор работ по химии кофе, проведенных в 1951—1957 гг. Центральным пищевым технологич. ин-том в Майсоре по вопросам состава настоя кофе, зависимости окраски молотого кофе от степени обжарки, влияния отношения кофеин : хлорогеновая к-та на окраску обжаренного кофе, пищевой ценности кофе, усвояемости и других физиологич. свойств кофе-напитка, содержания белковых в-в и свободных радикалов (получаемых при частичном расщеплении белков и сахаров кофе), характеристики ароматич. в-в кофе (идентифицировано до 70 соединений). Библ. 6 назв. В. Гурм

59203. Пригодность разных сортов ярового ячменя к промышленной переработке на суррогат кофе

Роман (Przydatność różnych odmian jęczmienia jarego dla przemysłu przetwórczego namiastek kawowych. Roman Tadeusz), Roczn. nauk rolniczych, 1956, A74, № 1, 79—90 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследованные сорта ярового ячменя, кроме Млоховского многорядного с очень мелким зерном, в одинаковой степени пригодны для произ-ва солодового кофе. Голозерный ячмень вследствие отсутствия оболочек требует более низкой т-ры обжаривания. Двухрядный ячмень, пригодный для бродильного произ-ва, дает хороший кофе. Не установлено влияния содержания белка на качество продукта, но преполагают, что высокое содержание белка может влиять на вкус и цвет кофе. А. Прогорович

59204. **Сушка сигарет. Максимов Г. А.,** Табак, 1956, № 1, 18—22

Установлено, что сушка сигарет ИК-лучами в комбинации с конвективной сушкой значительно сокращает длительность сушки, доводя время удаления 3% влаги до 13 сек. Достигнута скорость сушки 0,23% в 1 сек. При этой скорости сушки т-ра табака к концу процесса не достигает 50°. Из резюме автора

59205. **Автоматическая линия для изготовления и упаковки папирос. Швец В. В., Бородянский В. П.,** Табак, 1958, № 1, 8—10

Описана автоматизированная линия по изготовлению и упаковке папирос с бескареточной передачей их на автомат ПУЧ, установленная на Краснодарской табачно-ферментационной ф-ке. Г. Н.

59206. **Красящие вещества стручкового перца. 3. Линейная цветовая шкала. Мостер, Прейтер** (Color of capsicum spices. 3. A linear color scale. Moster J. B., Prater A. N.), Food Technol., 1957, 11, № 4, 222—225 (англ.)

Разработана линейная цветовая шкала для определения пигментов перцев, более совершенная, чем широко применяемая красная шкала Ловибонда. Новая шкала позволяет определять не только каротиноиды, но и красящие в-ва группы хлорофилла, источником которых в перцах являются зеленый околоплодник и стебель. Для порошка чили (смесь молотого перца с другими пряностями) шкала позволяет определять добавку орегано и тмина перечного. Шкалу можно применить для определения цветности эф. масел, получаемых из тех же продуктов. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 73346. В. Гурни

59207. **Исследование консервированного хрена. VII. Изменения ферментативной активности при обработке черешков хрена и барды сакэ. Кодзима, Мацусита** (Kojima Misao, Matsushita Bun'ichi), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 3, 86—89 (японск.; рез. англ.)

Черешки хрена содержат амилазу, инвертазу, пероксидазу, липазу и протеазу, но активность этих ферментов слабее, чем в корне хрена. При 65° амилаза в черешках почти полностью инактивируется, активность пероксидазы и липазы не изменяется, а активность инвертазы и протеазы возрастает. Содержание аллилового горчичного масла в черешках составляет 0,1 ч. содержания его в корне. При нагревании барды сакэ инвертаза, липаза и протеаза инактивируются при 65°, а амилаза при 60°. Часть VI см. РЖХим, 1958, 41496.

59208. **Новые технические условия для майонезов и салатов.**— (TGL-Entwürfe für Mayonnaise und Salate.—), Fleischermeister, 1958, 12, № 3, 18—20 (нем.)

Проект технич. условий, разработанных комиссией экспертов и вынесенных Мин-вом пищевой пром-сти ФРГ для широкого обсуждения, на майонез высшего качества (с 83% жира), майонез для салатов (40% жира), мясной салат с майонезом высшего качества и мясной салат с майонезом с 40% жира. Текст технич. условий включает следующие разделы: понятие о пищевом продукте, определение, назначение и обозначение; требования к сырью и готовому продукту; цвет, вкус, запах, методы исследования: взятие средней пробы, органолептич. и хим. методы анализа; маркировка; упаковка; условия хранения и транспортирования. В. Гурни

59209. **Зависимость между временем, затрачиваемым на ручную дочистку яблок, и выходом продукции при производстве яблочного соуса. Лопес, Вуд, Джонсон** (Trimming time and yield factors in processing of applesauce. Lopez Anthony, Wood Charles B., Johnson Joseph M.), Food Technol., 1958, 12, № 1, 57—64 (англ.)

С целью повышения выхода и удешевления себестоимости продукции постадийно изучен технологич. процесс произ-ва яблочного соуса с учетом отходов и выходов на каждой стадии произ-ва. Опыты проводили с четырьмя сортами яблок разного качества и размера. Кол-во отходов при очистке плодов от кожицы и удалении семенного гнезда мало зависит от гомологич. сорта яблок, но зависит от их качества и размера. Время, затрачиваемое на ручную дочистку яблок, пропорционально общему кол-ву отходов при дочистке и обратно пропорционально величине яблок. Т. Сабурова

59210. **Новые тенденции в области применения душистых веществ при производстве пищевых продуктов. Ямадзаки,** Корё, 1957, № 46, 114—115 (японск.)

59211. **Применение нордигидрогваяретовой кислоты и других антиоксидантов для сохранения качества пищевых продуктов. Михелич** (Uloga nordihidrogvajaretične kiseline (NDGA) i drugih antioksidansa u stabilizaciji nekih živežnih namirnica. Mihelić Franjo), Farmac. glasnik, 1957, 13, № 2, 56—61 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Рассмотрены хим. свойства нордигидрогваяретовой к-ты (I) и ее применение в качестве антиоксиданта для пищевых продуктов. Приведен перечень других антиоксидантов, применяющихся в различных странах. Указано, что процесс самоокисления протекает быстрее в чистом жире, чем в жире, содержащем I. Найдено, что тормозящее действие I сильнее в темноте, чем на свету, при одинаковых условиях хранения образцов при комнатной т-ре. А. Вавилова

59212. **Изучение консервантов для пищевых продуктов. LXII. Кривая роста *Zygosaccharomyces japonicus* в жидкой среде и влияние некоторых соединений. Фудзикава, Хитоса, Яги, Симидзу** (Fujikawa Fukujiro, Hitosa Yuhei, Yagi Yoshiko, Shimizu Masanobu), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 11, 1245—1256 (японск.; рез. англ.)

Изучена кривая роста дрожжей *Zygosaccharomyces japonicus*, применяемых при произ-ве соевого соуса. Добавление к среде 1% метанола не влияет на рост дрожжей, тогда как пропил- и бутил-*n*-оксибензоат ($3{,}33 \times 10^{-4}$ *M*), а также пропил- и бутилорселлат ($2{,}5 \times 10^{-4}$ *M*) тормозят рост. Сообщение LXI см. РЖХим, 1958, 45029. Г. Н.

59213. **О цвете и способах окрашивания кондитерских изделий. Ватанабэ,** Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, 22, № 1, 136—137; № 3, 133—135 (японск.)

Приведен перечень искусств. красителей для кондитерских изделий. Рассмотрен механизм токсич. действия некоторых красителей. Ким Су Ен

59214. **Красители для пищевой промышленности. Перечень нетоксичных красителей.**— (Unbedenklich zu verwendende Lebensmittelfarbstoffe. Liste der Lebensmittelfarbstoffe, die bei der experimentellen Prüfung

keine toxischen Wirkungen gezeigt haben und deshalb erlaubt werden können.), Gordian, 1958, 57, № 1374, 14—16 (нем.)

Приведен перечень 25 красителей (с указанием условных, торговых и хим. названий), оказавшихся физиологически безвредными при опытной проверке и рекомендованных Комиссией по красителям (ФРГ) в декабре 1957 г. для использования в пищевой пром-сти. Перечень содержит: 7 желтых красителей, 4 оранжевых, 9 красных, 2 синих, 2 зеленых и 1 черный. В. Гурни

59215. **Пищевые красители. Комментарии к британскому перечню разрешенных красителей. Томас** (Food colours. Some comments on the British permitted list. Thomas B. R. J.), Food Manufact., 1958, 33, № 4, 162—164 (англ.)

Перечень включает 30 красителей, разрешенных для использования в пищевом произ-ве. Из 12 красных широкое распространение имеют пунцовый MX. пунцовый SX, пунцовый 3R, амарант и красный 2G. Последний применяется только в Англии. Исключен из списка родамин B, применявшийся ранее в большом кол-ве для подкраски кулинарных и кондитерских изделий, рыбных и мясных паштетов. 8 желтых и 2 оранжевых красителя отличаются большой устойчивостью; в списке оставлен нафтол желтый S, который не следовало бы применять для подкраски масла и маргарина. Краситель зеленый S обесцвечивается на свету и изменяется в кислой среде. Из синих красителей недостаточно устойчив индигокармин; напротив, синий VRS термостоек и не разрушается в присутствии SO_2 и плодовых к-т. Ограниченное применение находит фиолетовый BNP. Исключен из списка нигрозин, так как его трудно получать в чистом виде; взамен него включен черный PN, во многих отношениях уступающий нигрозину. В. Гурни

59216. **Современная упаковка пищевых продуктов. Берно** (L'emballage à l'ère atomique. Bernot A.), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 5, № 47, 126—130, 133—135 (франц.)

Освещены вопросы выбора упаковки в зависимости от свойств продуктов и условий их транспортирования и хранения. Описаны свойства упаковочных материалов: дерева, картона, бумаги, искусств. пленок, комбинации бумаги и картона с пленками и типы упаковок из названных материалов. В. Гурни

59217. **Применение картона и бумаги для производства упаковок. Даниэльс** (Papier und Karton erobern sich neue Gebiete auf dem Verpackungssektor. Daniels W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 2, 122—123 (нем.)

Бумажную тару для молока в США применяют с 1929 г. В 1953 г. в нее упаковывали 50% молока, а в больших городах 70—80%. В ФРГ так называемую бумажную парафинированную тару применяют с 20 гг. для расфасовки молочных продуктов и сиропов, и только в последние годы для упаковки молока. В настоящее время предложена так называемая перфанупаковка (бумага, покрытая искусств. пленкой) для продажи в расфасованном виде растительных масел, маринадов, мармелада, плодовых соков и мясопродуктов. Пакеты разового употребления делают из бумаги, комбинированной с пленками. Из гофрированного картона, выстланного пленкой, делают ведра. В. Гурни

59218. **Применение парафина и микрокристаллического воска при упаковке пищевых продуктов. Куртад** (Les paraffines et les cires microcristallines au service de l'emballage. Courtade Michel), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 5, № 47, 137, 139 (франц.)

Парафин и воск (получаемые при перегонке тяжелых фракций нефти) обладают жиростойкостью, газо- и светонепроницаемостью, стерильностью, отсутствием вкуса, благодаря этому они широко используются при упаковке пищевых продуктов. Ими покрывают заверточную бумагу или картон для изготовления коробок, в горячий парафин (воск) погружают пищевые продукты, чтобы получить защитную оболочку (цитрусовые плоды, некоторые сорта колбас). В. Гурни

59219. **Хранение замороженных пищевых продуктов в холодильниках торговой сети. Сайкс** (The storage of frozen foods in display cabinets. Sykes S. M.), Food Preserv. Quart., 1957, 17, № 2, 22—25 (англ.)

На основе приводимых выводов научных исследований и производственной практики даются практич. советы по контролю т-ры и содержанию холодильников в магазинах розничной торговли и, в частности, в магазинах самообслуживания. С. Светов

59220 К. **Органолептический анализ пищевых продуктов. Качественная и количественная оценка. Тилгнер** (Analiza organoleptyczna żywności. Zarys jakościowej i ilościowej analizy sensorycznej. Tilgner Damazy Jerzy. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywcz., 1957, 364 s., il., 60 zł.) (польск.)

59221 К. **Фруктовые соки. Семокас П.** (Vaisių sultys. Semokas P. Vilnius, Valst. polit. ir moksl. lit. leidukla, 1957, 252 psl., il., rb. 5,50) (лит.)

59222 П. **Аппарат для пастеризации или стерилизации жидкостей** (Appareil pour la pasteurisation ou la stérilisation des liquides) [Soc. pour le Traitement par l'Electricité des Produits Alimentaires (S. T. E. P. A.)]. Франц. пат. 1134583, 15.04.57

Патентуется конструкция аппарата для пастеризации или стерилизации различных жидкостей, а также напитков (плодовых соков, пива, вина, молока). Аппарат состоит из двух металлич. баков, разделенных горизонтальной стенкой. Верхний бак снабжен змеевиком, собранным из пучка трубок из нержавеющей стали, вложенных концами в массивные боковины с каналами для перехода жидкости из одной трубки в другую. Нижний бак вмещает пучок труб рекуператора для подогрева входящей жидкости и змеевик для охлаждения обработанных выходящих жидкостей, змеевик, составлен из отдельных труб с рубашкой для охлаждения выходящей жидкости. На каждую трубку для обогрева слабо насажена трубка из более дешевого металла, покрытая изоляцией и электросопротивлением, служащим источником тепла, сверху прикрытая плотной муфтой изолирующего материала, отражающего тепло внутрь. Аппарат снабжен контактным манометром, автоматически выключающим электрообогрев при изменении давления (при засорении трубок), и контактным термометром для регулирования т-ры. Для пастеризации включается электрообогрев, рассчитанный на нагрев жидкостей до 85 ± 1°. Для стерилизации включается дополнительное сопротивление, что в сумме дает 110 ± 1°. Для создания циркуляции имеется насос, создающий давление жидкости 1,5—2 *атм*. М. Серебряков

59223 П. **Метод приготовления предварительно сваренных вздутых зерен обрушенного риса. Кестер, Феррел** (Method of preparing pre-cooked puffed brown rice cereal. Kester Ernest B., Ferrel Robert E.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2785070, 12.03.57

Обрушенный рис вымачивают в воде при 20—100° до влажности 25—35%. Набухшие зерна варят на пару под давлением (напр., 1,05 *кг/см²* в течение 15 мин.), подсушивают, не изменяя формы зерен, при 35—100° до 8—14%-ной влажности, затем обрабатывают их текучим воздухом, нагретым до 250—300° со скоростью

достаточной для удержания во взвешенном состоянии. Обработка нагретым воздухом продолжается до вздутия зерен в 2—4 раза (по сравнению с начальным объемом) и приобретения ими золотисто-коричневого цвета и орехового привкуса. А. Емельянов

59224 П. **Способ хранения скоропортящихся продуктов растительного происхождения. Майор** (Procédé de conservation de matières périssables, notamment de matières vegétales. Mayor Jean) [Matériaux Soc. An.]. Швейц. пат. 320289, 15.05.57

Патентуется способ хранения в свежем виде скоропортящихся плодов или цветов в закрытой камере при т-ре несколько выше 0°. В камере рециркулирует воздух, содержащий какие-либо фунгициды (Ф) или смесь разных Ф; воздух последовательно проходит над находящимися в камере плодами или цветами, через активированный уголь, где из него удаляются Ф, через влажный мох, поглощающий в-ва, ускоряющие созревание плодов; после этого воздух вновь насыщается Ф или смесью Ф и опять поступает в камеру. Пример. Воздух при т-ре 4° прогоняется через камеру, наполненную цветами или плодами. Каждый час током CO_2 в воздухе распыляется несколько *мл* 0,5% р-ра бромуксусного эфира 2-метил-5-изопропил-1-окси-4-бензойной к-ты. Затем Ф удаляется из воздуха активированным углем, и воздух приходит в соприкосновение с влажным мхом. Не допускается содержание в воздухе $CO_2 > 30\%$. В качестве Ф применяют: четвертичные аммонийные основания; эфиры α-галоидпроизводных к-т жирного ряда. В качестве спирта в состав эфира могут входить спирты жирного ряда, ароматич. спирты и фенолы. Указанные ароматич. соединения могут содержать один или два ариловых или алкиловых радикала, или оба радикала одновременно, ароматич. кольцо может содержать карбоксильный или гидроксильный остаток. Спирты жирного ряда, образующие эфир, могут содержать карбоксильную, спиртовую, фенольную и аминогруппу. В качестве Ф применяют антиокислители, хлор, SO_2, CO_2. Т. Сабурова

59225 П. **Производство замороженного продукта из ананасов. Фелтон** (Frozen pineapple product. Felton George E.) [Hawaiian Pineapple Co. Ltd]. Пат. США 2785076, 12.03.57

Патентуется способ торможения развития постороннего привкуса в замороженных ананасах, соках и других продуктах из них, обусловленного присутствием Fe. Достаточно $\leqslant 5$ γ/г Fe^{3+}, попадающего в продукт из ананасов при его произ-ве или хранении, для быстрого ухудшения эго вкуса и запаха. Этот процесс тормозится добавлением к продукту из ананасов перед его замораживанием от 3—5 до 25—50 γ/г Sn в виде $SnCl_2$ или $SnSO_4$. Применение одной из этих солей или их смеси или продуцирующих их в-в желательно при всех видах тары и особенно в случае применения упаковки из целлофана или полиэтилена, так как в этом случае воздух, диффундирующий через упаковку, вызывает быстрое изменение вкусовых свойств продукта, обусловленное окислением. Г. Новоселова

59226 П. **Способ сушки яблок, груш и других плодов. Вертнер** (Method of preparing dried apples, pears, etc. Vertner Ralph B.) [Ross Packing Co.]. Пат. США 2768900, 30.10.56

Подготовленные яблоки или груши перед сушкой режут (6,3 × 6,3 *мм*, 9,5 × 9,5 *мм* или 12,7 × 12,7 *мм*), что ускоряет сушку при 66° и облегчает последующее набухание сухофруктов в воде. Пример. Яблоки однородной степени зрелости моют, очищают от кожицы, удаляют сердцевину, режут (6,3 × 6,3 *мм*), орошают р-ром Na_2SO_3, сушат при 66° до влажности 17—18%. Высушенные яблоки выдерживают в бункерах из нержавеющей стали в течение 24—48 час. для выравнивания влажности. Затем на ситах с отверстиями 1,6 *мм* сухие яблоки моют под душем для удаления избытка Na_2SO_3 и повышения влажности до 22,5—23,5%. Готовый продукт упаковывают в стандартные ящики по 11,25 или 22,5 *кг*. 1 *кг* готового продукта содержит 8700—8900 однородных кусочков яблок, равномерно набухающих в воде за 8 час. и используемых для приготовления начинок или для других целей. Т. Сабурова

59227 П. **Производство нового пищевого продукта** (Nouveau produit alimentaire) [Marcel-Jean-Yves Daoudal]. Франц. пат. 1133667, 1.04.57

Патентуется произ-во овощных консервов из моркови в томатном соусе или таких же консервов с добавлением мяса или рыбы. В рецептуру консервов входят: морковь, нарезанная кубиками или ломтиками; лук (1—80%); томаты свежие, нарезанные кусочками (1—80%), или томатный соус; растительное масло, напр., арахидное или оливковое (1—15%), или твердые жиры, последние добавляют в меньшем кол-ве; соль; черный или красный перец; немного уксуса и других пряностей. Допускается добавление других овощей, напр. овощного перца в кол-ве 1—15% от кол-ва моркови. Нарезанные овощи пассируют в масле, добавляют пряности, укладывают в металлич. или стеклянные банки с добавлением или без добавления мяса, рыбы, омаров или крабов, и консервируют обычным способом. Полученный продукт употребляют в холодном или горячем виде, как самостоятельное блюдо, или в виде приправы. Т. Сабурова

59228 П. **Аппарат для очистки плодов и овощей. Килберн, Хикки** (Apparatus for peeling fruit and vegetables. Kilburn Robert W., Hickey Frank D.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2781070, 12.02.57

Патентуется конструкция аппарата для очистки плодов и овощей перед консервированием, состоящего из двух ванн (для р-ра щелочи и холодной воды), изолированного шнека для обработки продукции паром и транспортеров для загрузки и выгрузки. В первой ванне плоды обрабатываются 1—5 сек. 10%-ным водн. р-ром NaOH с т-рой 0°—49° (предпочтительно 27°), а затем ковшевым транспортером и вертушкой с клапанами передаются в герметически закрытый шнек для обработки паром под давл. 2,7 *атм* в течение 6 сек., или при давл. 1,8 *атм* 10 сек. Затем плоды перемещаются в открытую ванну с холодной водой, где распыляемой водой смывается размятченная кожица. Очищ. плоды конвейером подаются на переработку. Овощи с более грубой кожицей обрабатывают в первой ванне 30%-ным р-ром каустика 1—5 сек. и паром 3,5 *атм* в течение 8 сек. Т-ра р-ра и порядок обработки те же. Пример. Томаты на 1—5 сек. погружают в р-р, содержащий (в *кг*) воды 200, NaOH 100, кукурузного крахмала 1,5, смачивающего агента (напр., Na-соли высших алкилсульфатов) 1,5. При приготовлении р-ра крахмал смешивают с водой, добавляют 25 *кг* NaOH. После клейстеризации прибавляют остальное кол-во NaOH и смачивающее в-во. Т-ра р-ра 0°—49°. Из щел. ванны томаты передаются в изолированный шнек для обработки паром 3,5 *атм* ~ 8 сек., а затем системой форсунок промываются холодной водой во второй ванне. М. Серебряков

59229 П. **Процесс обработки и консервирования напитка. Стюарт** (Process of treating and canning a beverage. Stewart Leonard Daniel) [North American Milk Industries, Inc.]. Пат. США 2761780, 4.09.56

Для приготовления и консервирования молочно-фруктового напитка к цельному гомогенизированному при 57° и 175 *ати* молоку добавляют джем из фиников до получения продукта маслообразной консистенции

(29 *кг* на 378 *л*), перемешивают, смесь фильтруют, добавляют 28 *г* желатины, нагревают до 55°, гомогенизируют при 35 *ати*, охлаждают до 38°, добавляют аскорбиновую к-ту, витамины A, B и D и деаэрируют в вакууме при 700 *мм* рт. ст. Затем жидкость нагревают до 90°, разливают в предварительно стерилизованную при 135—150° тару, укупоривают, выдерживают ~3 мин. при 90° и ~30 сек. при 138°, затем охлаждают до ~1°. Г. Титов

59230 П. Способ обработки мясных и рыбных товаров. Шмидт, Зухан (Verfahren zur Behandlung von Fleisch- und Fischwaren. Schmidt Ottmar, Suchan Heinrich) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 966256, 18.07.57

Для ускорения процесса посола мяса, созревания сельди и придания продуктам большей нежности и аромата добавляют в соль или рассол смесь солей Ca, Mg, Fe, Mn, Zn или Co в кол-ве 0,5% к весу соли или 5—10% смеси, состоящей из 90—95% мочевины и 10—5% указанных солей. С. Елманов

59231 П. Способ производства заменителя мяса. Дадман (Method of making high-protein food products. Dudman Ruth K.) [Swift & Co.]. Пат. США 2785069, 12.03.57

Пучки волокон пищевого белка выдерживают при ⩾38° до расплавления (от 5 мин. до 2 час.). Пример. Волокна казеина промывают до pH 5,2 и содержания 3% соли и отжимают для удаления излишней влаги. 1 *кг* волокна формуют в виде пучков диам. 25 *мм*, укладывают в открытую форму и выдерживают при 85° 1 час или при 115° 30 мин. Г. Н.

59232 П. Сатурация экстракта растворимого кофе. Чейс, Лорсен (Carbonation of coffee extract. Chase Fletcher A., Laursen George E.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2771364, 20.11.56

Для быстрой (моментальной) заварки растворимого кофе необходимо, чтобы частицы высушенного экстракта обладали наибольшим уд. объемом. Для увеличения уд. объема водн. экстракт кофе, полученный путем перколяции, сгущают до содержания 40—58% растворимых в-в кофе и насыщают CO_2 в сатураторе под давл. 1,05—10,5 *ати* при 40—65°. Из сатуратора жидкость перекачивают под высоким давлением в сушилку распылительного типа. Давление внутри жидкости 56—70 *ати*, т-ра воздуха 260°, т-ра внешнего воздуха 110°. Расход воздуха зависит от размеров сушилки и объема подаваемой жидкости. Оптимальными условиями являются расход воздуха 198 *м³/мин* на 453 *кг* жидкости в 1 час (содержащей 50% сухих в-в) в камере на 110 *м³*. Приведена технологич. схема сатурации экстракта кофе. В. Гурни

59233 П. Способ получения сухого экстракта кофе для ароматизации кофейных напитков. Эпстейн (Method of producing a coffee extract. Epstein Albert A.) [Violet de Beck Epstein]. Пат. США 2783149, 26.02.57

Обжаренные и тонкоразмолотые зерна кофе экстрагируют при 15—18° непродолжительное время водой, насыщенной CO_2. Экстракт отделяют при низкой т-ре на высокоскоростных центрифугах от твердого остатка, концентрируют и сушат. Для обработки воды применяют сухой лед в кол-ве 9,9 *г* в 3,3 *л* воды на 1 *кг* молотого кофе, который охлаждает воду, снижает pH и вытесняет воздух, содержащийся в воде, в порах массы кофе и над поверхностью смеси кофе с водой. Присутствие CO_2 ускоряет растворение экстрактивных в-в и предотвращает окислительное расщеплениеароматич. и вкусовых в-в кофе. Описанные условия получения экстракта предупреждают декстринизацию и карамелизацию, что снижает гигроскопичность готового продукта и сохраняет натуральность вкуса и аромата. В. Гурни

59234 П. Способ получения препаратов пряностей. Ансел (Spice substance and method of preparing same. Ansel Harry R.) [Wm. J. Stange Co.]. Пат. США 2772977, 4.12.56

Пряности с высоким содержанием эфирного масла (мускатный орех, сушеная оболочка мускатного ореха, гвоздика) грубо размалывают в молотковой мельнице и просеивают сквозь крупное сито (20 меш.). Размолотые пряности смешивают с тонко измельченными пищевыми волокнистыми материалами — отходами переработки зерна (овса или кукурузы), пшеничными отрубями или соевой мукой, добавляя последние в кол-ве 25% от веса взятой пряности. Смесь трижды пропускают через 3-вальцовую мельницу для тонкого измельчения (диам. частиц < 100 μ). Полученную полусухую, почти порошкообразную массу направляют без спец. упаковки в торговую сеть. Пример. 4,5 *кг* мускатного ореха или 4,5 *кг* сушеной оболочки мускатного ореха, или 4,5 *кг* гвоздики измельчают в молотковой мельнице и просеивают через крупное сито. Грубо размолотые пряности смешивают с 1,1 *кг* пшеничных отрубей. Смесь трижды пропускают через охлаждаемую водой трехвалку. Полученную полусухую, почти порошкообразную массу направляют без спец. упаковки в торговую сеть. 3,3 *кг* смеси сообщают пищевым продуктам ту же остроту, что 4,5 *кг* натуральных пряностей, грубо размолотых и пропущенных через крупное сито (20 меш.). В. Гурни

См. также: раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Мукомольная пром-сть Пскова в XVI в. 56314. Определение аминного N в растениях 21614Бх. Идентификация пектинов овощей 21616Бх. Дифенил и тиомочевина на апельсинах 58528. Молочная пром-сть Сибири за 40 лет 56319. Влияние тепловой обработки на пищ. ценность молока и молочных продуктов 22597Бх. Изменения аминокислот при созревании мяса 21661Бх. Азотистые компоненты мяса 22599Бх. Гигиенич. оценка тепловой обработки рыбных изделий по ферментной р-ции 22596Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

59235. Пластмассы — их история и будущее. Захтлебен (Kunststoffe — ihre Geschichte und ihre Zukunft. Sachtleben Rudolf), Kosmos (BRD), 1957, 53, № 12, 613—618 (нем.)

Обзор. В. Г.

59236. Прогресс в области пластмасс. Бест (Progress in plastics. Best M. J. Hall), Australas. Manufacturer, 1956, 40, № 2087, 52, 54, 66; Austral. Plastics. 1956, 12, № 129, 33, 35, 37 (англ.)

Обзор. Достижения пром-сти пластмасс Австралии в произ-ве фенопластов, алкидных прессматериалов, виниловых смол. Л. П.

59237. Перспективы промышленности пластмасс Дании. Нюборг (Vestjyllands fremtid. Nyborg Preben), Plastic, 1958, 8, № 1, 2—5 (датск.)

59238. **Синтетические смолы. Сакурада Итиро,** Сайэнс-но кагаку то сэно оё, 1957, № 9, 175—192 (японск.)
Обзор. Библ. 33 назв. М. С.

59239. **Современные способы получения высокомолекулярных веществ. Имоту Минору,** Кагаку котё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 12, 1095—1100 (японск.)
Обзор. Библ. 23 назв. М. С.

59240. **Применение пластмасс в машиностроении. Хопф** (Kunststoffe im Maschinenbau. Hopff H.), Techn. Rundschau, 1958, 50, № 3, 9—10 (нем.)

59241. **Пластмассы в химическом аппаратостроении. Пунгс** (Kunststoffe im chemischen Apparatebau. Pungs W.), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 10, 433—438 (нем.)
Наибольшее применение в хим. аппаратостроении имеют термопласты (непластифицированный поливинилхлорид, пластифицированный поливинилхлорид, полиэтилен низкого и высокого давления, полиизобутилен, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен). Эти материалы обладают кислото- и щелочестойкостью, хорошими диэлектрич. и механич. свойствами, малым уд. весом, газонепроницаемостью, легко формуются при нагревании в изделия различной формы, могут свариваться, легко поддаются механич. обработке. Из непластифицированного поливинилхлорида и полиэтилена низкого давления изготовляют детали несущих конструкций для работы в агрессивных средах (колонны, абсорбционные башни, вентиляционные системы, барабанные фильтры, емкости, оборудование для проявления фотоматериалов, гальванич. ванны). Полиэтилен высокого давления и полиизобутилен применяют для изготовления гибких шлангов, трубопроводов, пленки для футеровки реакторов и внутренней поверхности металлич. труб. Нанесение этих материалов на поверхность металла производят огневым напылением или наплавлением. Термореактивные пластмассы (фенольные, кремнийорганич.) применяют как антикоррозионные покрытия для работы при высоких т-рах, тогда как рабочие т-ры для термопластов не превышают 60—80°. В. Гельперина

59242. **Применение пластмасс для изготовления штампов. Аракава,** Масинари, Machinery (Japan), 1956, 19, № 7, 638—642 (японск.)
Обзор. Применение пластмасс для изготовления инструментов. Рассмотрено изготовление штампов из литых фенолформальдегидных и эпоксидных смол, этилцеллюлозы и полиэфирных стеклопластиков. Библ. 6 назв. В. Иоффе

59243. **Неорганические полимеры. Бридсон** (Inorganic polymers. Brydson J. A.), Plastics, 1957, 22, № 240, 384—385 (англ.)
Обзор. Библ. 29 назв. В. Г.

59244. **Механические испытания деградации материалов без разрушения образцов. Часть I. Исследование деградации. Дойл. Часть II. Метод испытания. Дакуолд** (Non-destructive mechanical test for degradation. Part I. Degradation study. Doyle C. D. Part II. Method of test. Duckwald C. S.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 7, 143, 144, 146, 148, 153, 154 (англ.)
I. Деградацию механич. свойств слоистого пластика исследуют испытанием небольшого числа консольно закрепленных образцов на вибрацию при различных т-рах с установлением их резонансной частоты и логарифмич. декремента затухания. Резонансная частота изменяется при изменении размеров, жесткости и плотности образца при старении. Логарифмич. декремент затухания является мерой демпфирующей способности. По кривым этих двух параметров можно судить о механич. целостности и изменении свойств пластиков при старении.
II. Описаны метод испытания, форма образцов, магнитная система для сообщения образцам вибраций, система записи амплитуды вибраций, схема замера частоты вибраций, схема испытательной установки; приведена ф-ла резонансной частоты: $f = 0{,}16\ dl^{-2}(Eg\varrho^{-1})^{1/2}$, где d — толщина образца в *см*, l — эффективная длина консольной части образца в *см*, E — модуль продольной упругости в $кГ/см^2$, g — ускорение силы тяжести в $см/сек^2$, ϱ — уд. вес в $кГ/см^3$; дан способ подсчета логарифмич. декремента затухания. Е. Хургин

59245. **Диэлектрическое поглощение в качестве средства исследования структуры пластиков. Бенуа** (L'absorption diélectrique moyen d'étude de la texture des plastiques. Benoit H.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 7, 34—38 (франц.)
Изложены теории диэлектрич. поглощения Дебая и Эйринга и приведены результаты исследований диэлектрич. свойств твердых полимеров и их р-ров. Е. Хургин

59246. **О горючести пластмассовых пленок. Тиниус** (Uber die Brennbarkeit von Plast-Folien. Thinius K.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 10, 367—374 (нем.)
Проведено эксперим. сравнение существующих стандартных методов определения горючести пленок, дана оценка горючести и влияющих на нее факторов для пленок из производных целлюлозы, пластифицированного поливинилхлорида, полиэтилена, полиамидов. В. Гельперина

59247. **Метод определения литьевых свойств пластмасс. Семейн** (A new measure of plastic moldability. Semeyn B.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 5, 15—17, discuss. 17 (англ.)
Определение пригодности пластмасс для литья под давлением проводят на спец. форме, дающей образец в виде плоского круга толщиной 1,8 *мм* с литником в центре круга. Отливка составляет по весу половину мощности литьевой машины. Испытание состоит из двух серий опытов: 1. На основе ряда пробных отливок составляют диаграмму зависимости между давлением и т-рой формования опытного образца для данного материала при постоянных прочих условиях литья. Диаграмма ограничена линиями незаполнения формы и прилипания отливки к форме или гратообразования. Площадь между этими кривыми составляет область формования, в пределах которой при любой комбинации т-ры и давления возможно литье опытной детали. Для сравнения диаграмм формования выбирают идеальную точку, которой соответствуют миним. давление и т-ра. Число площади формования определяют как сумму моментов частей диаграммы путем разбивки ее на трапеции. Координату центра каждой трапеции устанавливают от идеальной точки. 2. Определяют миним. продолжительность цикла для получения удовлетворительных образцов. За число формуемости принимают частное от деления числа площади формования на продолжительность миним. цикла. В. Гринблат

59248. **Исследование явления удара на примере люкофлекса. Лезавр** (Étude du phénomène de choc. Cas particulier du Lucoflex. Lesavre Jean), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 7, 41—44; № 8, 51—56 (франц.)
Приведены результаты испытания механич. прочности жесткого поливинилхлоридного пластика (люкофлекс) на копре Шарпи при т-рах —16°, 0°, +15, +25 и +40°. Показано влияние расстояния между опорами на величину уд. ударной вязкости люкофлекса при указанных т-рах. Показано, что данные испытаний

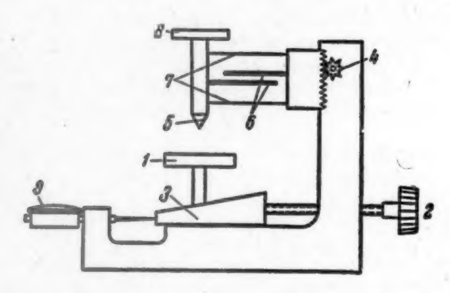
на копре Шарпи хорошо согласуются с данными испытаний по Изоду. Л. Песин

59249. **Некоторые соображения о зависимости между углом наклона экспонируемой поверхности образцов и получаемой ими солнечной энергией при испытании на погодостойкость. Минэмацу** (Minematsu Yoichi), Тэцудо гёму кэнкю сирё, J. Railway Engng. Res., 1956, 13, № 11, 16—23 (японск.; рез. англ.)

Показано, что максим. кол-во солнечной энергии получают экспонируемые образцы, расположенные под углом 30° в горизонту (306 *ккал/см*² в год при коэф. поглощения, равном 1). Л. Песин

59250. **Измерение степени отверждения полиэфирных смол микроидентификатором Уоллеса. Беннетт, Хейс** (Measurement of the degree of cure of polyester resins by the Wallace Micro Indentation Tester. Bennett F. N. B., Hayes R.), Pract. Plastics, 1957, 8, № 4, 15—17, 27 (англ.)

Фирма H. W. Wallace and Co. выпустила прибор для измерения твердости пластичных материалов. Прибор позволяет определять малые изменения твердости. Испытуемый образец кладут на тарелку *1*, которая может передвигаться в вертикальном направлении при помощи винта *2* и клина *3*. Кремальерой *4* на образец



опускают щуп *5* до соприкосновения, что определяют при помощи емкостного датчика *6*. Щуп подвешен на перовых пружинах *7*, что обеспечивает отсутствие влияния трения. Щуп снабжен тарелкой *8*, на которую кладут груз, определяющий давление щупа на образец. После того, как щуп под действием груза опустится, сминая поверхность образца, винтом *2* поднимают образец настолько, чтобы щуп занял прежнее положение, что опять определяют емкостным датчиком. После этого перемещение образца отсчитывают по шкале индикатора *9*. Применив индикатор с ценой деления 0,0025 *мм* и передаточное число клина 1 : 10, получают точность отсчета в 0,00025 *мм*. Изменения емкости датчика определяют при помощи электронного усилителя методом биений. Приведены результаты измерения твердости смол без наполнителя и с наполнением стекловолокном и стеклотканью. И. Ихлов

59251. **Об изменении смачиваемости органических полимеров в контакте с водой. Кавасаки,** Дэнки сикэнсё ихо, 1955, 19, № 12, 904—912 (японск.; рез. англ.)

На смачиваемость органич. полимеров в контакте с водой влияют поглощение воды и изменения ориентации. Смачиваемость определяют по ф-ле: $(W - W_0)/(W_s - W_0) = 4(kt)^{0,5}/\pi^{0,5}d$, где $W = \sigma_b \cos\Theta$, σ_b — поверхностное натяжение воды, Θ — контактный угол, k — коэф. диффузии молекул воды, d — толщина образца, t — время, W_0 и W_s — значения W при $t = 0$ и $t \to \infty$. Л. Песин

59252. **Измерение активности винилацетата. Кучера** (Měřeni aktivity vinylacetátu. Kučera Miloslav), Chem. průmysl, 1956, 6, № 4, 149—152 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описан дилатометрич. метод и прибор для оценки активности винилацетата (I) по абс. величине контракции. В дилатометр заливают 20 *мл* смеси 20 *г* I, 0,02 *г* перекиси бензоила и 4 *г* криоскопич. бензола, помещают его в баню, нагретую до 71,5 ± 0,1° и замеряют контракцию в *мл* через 60 мин. после начального отсчета, производимого после 5 мин. выдержки в бане. Установлено, что образцы технич. I одинакового состава нередко отличаются по своей активности на 20%; минимально допустимая активность I должна быть 0,6 *мл* (соответствует конверсии в 16,8%). Показано, что при хранении I в присутствии воздуха активность его возрастает даже в темноте и при низких т-рах (так за 15 суток выдержки образца I при —20° активность его возросла с 0,72 до 0,98 *мл*). Определение активности I предложено в качестве дополнительного метода контроля (наряду с хим. анализом) качества мономера. Л. Песин

59253. **Полиэтилен Циглера. Борроус, Лелиевелд** (Ziegler polyethylene. Borrows E. T., Lelyveld Ir. E.), Plastics Inst. Trans. and J., 1957, 25, № 62, 325—345. Discuss., 346—347 (англ.)

Обзор. Приведены данные об объеме произ-ва полиэтилена в США и Англии в 1950—1956 гг. и 1960 г. (предположительно). Дано сравнение свойств полиэтиленов высокой и низкой плотности, указаны методы переработки и области применения. Библ. 9 назв. Дискуссия. В. Гельперина

59254. **Свойства и применение полиэтилена низкого давления. Кленк, Грамс** (Properties and applications of low-pressure polyethylene. Klenck Jürgen von, Grams Erhard), Plastics Inst. Trans. and J., 1957, 25, № 62, 250—265. Discuss., 265—266 (англ.)

Фирма Farbwerke Hoechst A. G. производит полиэтилен низкого давления по способу Циглера, а также различные изделия из него (листовой материал, трубы, пленку, емкости различной формы и размеров). Материал обладает повышенной плотностью и жесткостью, большей устойчивостью к к-там и щелочам, ароматич. и галоидированным углеводородам, по сравнению с полиэтиленом высокого давления, и хорошо перерабатывается в изделия литьем под давлением и прессилитьем, а также спеканием. Применяется для изготовления хим. аппаратуры, трубопроводов, как электроизоляция и упаковочный материал. Дискуссия. В. Гельперина

59255. **Реакции этилена при высоких давлениях. Получение полиэтилена по методам компании Империал Кемикл Индастриз и Циглера. Теломеризация. Асахара, Такаги,** Сэйсан кэнкю 1956, 8, № 7, 10—14 (японск.)

Обзор работ по полимеризации этилена при высоком (1000—2000 *атм*) и низком давлении и по теломеризации. Библ. 8 назв. В. Иоффе

59256. **Листовой материал из полиэтилена низкого давления. Маяро** (Low pressure polythene sheet. Majaro S.), Plastics, 1957, 22, № 242, 436—438 (англ.)

Фирма Iridon Ltd производит листовой полиэтилен низкого давления (иридон L. P. 1300) и различные изделия из него спеканием при 200° и вакуумным формованием. Материал может применяться для изготовления хим. аппаратуры, труб, контейнеров, посуды, санитарно-технич. оборудования, навесов и т. д. В. Гельперина

59257. **Бутыли, баллоны, бочки и другие сосуды из полиэтилена. Андре** (Großflaschen und Ballons sowie Fässer und andere Emballagen aus Kunststoff

(Polyäthylen). Andree K.), Österr. Plastic Rundschau, 1957, 8, № 4, 177—178 (нем.)

Прочные, легкие, некорродирующие при действии разб. к-т и щелочей бутыли и баллоны различной формы, емк. до 60 *л* для хранения и транспортировки жидкостей могут быть изготовлены из полиэтилена.
В. Гельперина

59258. **Мастикация поливинилхлорида. Оцу, Исимото, Имото** (Otsu Takayuki, Ishimoto Kayoko, Imoto Minoru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 938—940 (японск.)

Вязкость [η] поливинилхлорида со степенью полимеризации $n = 800—2000$ при мастикации на вальцах при 160° и 185° сначала уменьшалась, а затем возрастала, что связано с деструкцией основных цепей полимера, с одной стороны, и с возникновением поперечных связей между ними, с другой стороны. Результаты исследований выражены графически.
В. Иоффе

59259. **Поливинилхлоридные пасты — теория и практика. Часть I. Рецептура паст. Часть II. Шпредингование, каландрование, вспенивание. Часть III. Получение поропластов и полых изделий. Уэллинг** (P. V. C. pastes — theory and practice. Part I. Paste formulation. Part II. Coating, embossing, open — cell foaming. Part III. Closed cell foaming, dipping, slush moulding. Welling M. S.), Plastics, 1956, 21, № 225, 121—124; № 226, 161—163; № 227, 194—197 (англ.)

I. Рецептура паст и характеристика их компонентов: поливинилхлорида, пластификаторов, красителей, стабилизаторов, наполнителей. Технология приготовления и применения паст.

II. Методы покрытия тканей пастами и нанесения тиснения на покрытия; методы получения из паст пенопластов с открытыми порами.

III. Методы получения из паст поропластов с закрытыми порами. Получение изделий маканием форм в пасты и ополаскиванием форм пастами изнутри.
Л. Песин

59260. **Литье под давлением сухих поливинилхлоридных смесей. Балкли** (Injection molding of vinyl chloride dry blends. Bulkley C. W.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 2, 14—16, 52 (англ.)

Рассмотрены преимущества для литья под давлением сухой зернистой смеси поливинилхлорида (ПВХ) со стабилизаторами, пластификаторами, наполнителями, смазкой: меньшая склонность к разложению в сравнении с гранулированным ПВХ, который уже однажды нагревался в процессе изготовления; большая текучесть; легкость окраски простым смешением с концентратами красителей и т. д. Сухая смесь требует более глубокой «проработки» в цилиндре литьевой машины. Для этого применяют спец. приспособление, регулирующее сечение сопла. Сужение сечения способствует проработке материала и приводит к повышению его т-ры на 8—22°, что позволяет иметь более низкую т-ру в материальном цилиндре.
Е. Хургин

59261. **Материалы для настилки полов на основе поливинилхлорида. Видмер** (Bodenbeläge auf der Basis von Polyvinylchlorid. Widmer H.), Schweiz. techn. Z., 1957, 54, № 43-44, 932—936 (нем.; рез. франц.)

Описаны получение и свойства поливинилхлорида, а также материал для настилки полов на его основе. Материал состоит из подслоя (вулканизированный каучук с пробковым наполнителем) и верхнего слоя из поливинилхлорида. Материал обладает высокой прочностью и хорошими эксплуатационными свойствами и может применяться для покрытия полов в промышленных, торговых и жилых зданиях. Выпускается в виде рулонов и плит.
В. Гельперина

59262. **Изготовление гидропластмассы. Ань Нань**, Цзисе лжицзао, 1958, № 1, 35—38, 47 (кит.)

Обзор. Библ. 5 назв.
Ван Мань-ся

59263. **Оценка поливинилхлоридных композиций методом роста трещин. Грабал, Котик** (Hodnoceni PVC směsi metodou růstu trhlin. Hrabal Zdeněk, Kotik Klement), Kožařstvi, 1956, 6, № 9-10, 163—166 (чешск.)

Разработан метод оценки поливинилхлоридных композиций по их растрескиванию при многократном изгибе на спец. приборе (60 об/мин). Определяют число двойных перегибов (ДП) до появления трещин на образце или до его разрушения. При испытании композиций из 2 ч. поливинилхлорида и 1 ч. пластификатора (дибутилфталат, бутилрицинолеат, палатинол F, палатинол AH, диоктиладипинат (I), диоктилсебацинат (II), трикрезилфосфат (III), диоктилфталат (IV), образцы первых 6 композиций выдержали > 7200 ДП при 19—26°; последние 2 композиции (III и IV) растрескались (хотя выдержали испытание при 35°). Наилучшие результаты при низких т-рах получены с I (> 7200 ДП при —10° и 3600 ДП при —20°) и со II (3000 ДП при —20°); образцы с дибутилфталатом выдержали 1200 ДП при —20°; образцы с другими пластификаторами, кроме III, 600 ДП; образцы с III выдержали 600 ДП при 0° и разрушились при —5°. Повышение содержания пластификаторов и более глубокая желатинизация увеличивают морозостойкость.
Л. Песин

59264. **Применение и изучение фторуглеродных полимеров в Японии. Нисиока** (Development and research of fluorocarbon polymers in Japan. Nishioka Atsuo), Repts Electr. Commun. Lab., Nippon Telegr. and Teleph Public. Corp., 1957, 5, № 5, 16—19 (англ.)

В Японии в кол-ве 2—3 *т* в месяц производят политетрафторэтилен (полифлон) и полихлортрифторэтилен (дайфлон). Создан н.-и. ин-т по синтезу и изучению фторуглеродных полимеров.
В. Гельперина

59265. **Влияние многоосной вытяжки на растрескивание и другие свойства прозрачных пластмасс. Уолок, Джордж** (Effects of multiaxial stretching on crazing and other properties of transparent plastics. Wolock Irvin, George Desmond), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 2, 20—27 (англ.)

Исследована многоосная вытяжка теплостойкого полиметилметакрилата (I), модифицированного полиметилметакрилата (II) и полиметилхлоракрилата (III). Максим. степень вытяжки составляла для I и III 150%, для II 85%. При нагревании до 80—130° происходит постепенная усадка образцов, степень которой при данной т-ре растет со степенью вытяжки. Большей частью восстановление происходит в первые 2 часа нагрева. Многоосная вытяжка вызывает: уменьшение сопротивления поверхностному истиранию; незначительное увеличение прочности на растяжение и большое увеличение удлинения при разрыве; увеличение сопротивления растрескиванию при напряжении и в присутствии р-рителей. Последнее увеличивается со степенью вытяжки. Наибольшее сопротивление дает III, наименьшее — I. Отжиг (90° для I, 100° для II, 110° для III в течение 6 час.) незначительно увеличивает прочность на растяжение и значительно увеличивает сопротивление растрескиванию при действии р-рителей и напряжений, но не оказывает влияния на сопротивление истиранию.
В. Гринблат

59266. **Характеристики ориентированных растягиванием в двух взаимно перпендикулярных направлениях акрилатов. Херст** (Characteristics of biaxially

stretch-oriented acrylics. H u r s t D. A.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 5, 18—27, 35 (англ.)

Растяжение листов акрилатов (полиметилметакрилат) в двух взаимно перпендикулярных направлениях производилось на машине, обеспечивающей равномерную скорость растяжения 62,5 *мм/мин*. Перед растяжением толстые листы материала нагревали в печи с принудительной циркуляцией воздуха. Растянутый материал пригоден для остекления самолетов. Он значительно более стоек, чем нерастянутый, к растрескиванию при действии р-рителей (изопропиловый спирт, разбавители эфироцеллюлозных лаков) и атмосферных условий. С. Шишкин

59267. **Полимер будущего: поливиниловый спирт. Исследование и новые промышленные применения. М о р е н** (Un polymère d'avenir: l'alcool polyvinylique. Étude et nouvelles applications industrielles. M a u r i n A r i s t i d e), Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 4, 341—346 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Промышленность выпускает поливиниловый спирт (I) трех марок: IA — с низким содержанием ацетильных групп (0,4—1,5%) и высоким мол. весом; IБ — с высоким содержанием ацетильных групп (7,5—8,5%) и высоким мол. весом; IВ — с низким содержанием ацетильных групп ($\sim$ 1,7%) и низким мол. весом. Предел прочности при разрыве (*кГ/см²*) и разрывное удлинение плёнок IA, IБ и IВ соответственно 500—600, 350—400%; 400—450, 250—300%; 200—250, 250—300%. Наиболее широкое применение находит марка IA, из которой изготовляются губки и пленки, стойкие к горючим и маслам; в последнее время марку IA используют в качестве связующего для абразивных изделий; для понижения вязкости р-ров I и улучшения их адгезионных свойств конц. р-ры I кипятят с р-ром H_2O_2; обработанный I успешно применяют в качестве клея для картона, дерева, кожи и др. Для повышения водостойкости пленок и волокон из I их подвергают дублению солями Cr, CH_2O или смесью хлорангидридов жирных к-т с третичными основаниями, либо подвергают термич. обработке при 135—140° (при этом, однако, пленки темнеют). Л. Песин

59268. **Успехи в области акрилонитриловых смол. С а в а м у р а Т э ц у н о с у к э**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 12, 1090—1094 (японск.)

Обзор. Библ. 94 назв. М. С.

59269. **Химия акриламида. Н а к а ц у к а, О ц у, М а ц у д а**, Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 2, 17—24 (японск.)

Описаны синтез и свойства акриламида, его полимеризация (фотополимеризация, каталитич. полимеризация, полимеризация под влиянием γ-лучей и при помощи ультразвука), а также сополимеризация акриламида с акрилонитрилом или винилацетатом. Приведены свойства полиакриламида и его применение в пром-сти синтетич. волокна, для улучшения натуральных каучуков и для изготовления клеящих материалов. Ким Хван

59270. **Ненасыщенные полиэфирные смолы — продукт с многообразным применением. Б е р н х а р д** (Ungesättigte Polyesterharze — ein vielseitig verwendbarer Werkstoff. B e r n h a r d P a u l), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 48, 41, 43, 45 (нем.)

Шпаклевка на основе ненасыщ. полиэфирных смол состоит из порошка и р-ра, смешиваемых перед употреблением, и отверждается на холоду. Применяется для заделки сварных швов и неровностей металлич. поверхностей (как заменитель Zn), для уплотнения стыков и т. д. Материал имеет уд. в. 1,5, прочность на разрыв 500 *кГ/см²*, на сжатие 2000 *кГ/см²*, устойчив к к-там, щелочам и углеводородам, хорошо поддается механич. обработке и может работать при 20—300°. В. Гельперина

59271. **Производство смол со специальными свойствами. М а к - Н а б б** (Producing resins with built-in properties. M c N a b b D. G.), Canad. Chem. Process., 1957, **41**, № 8, 59—62, 65 (англ.)

Обзор свойств, состава, влияния функциональности на мех. свойства и теплостойкость полиэфирных смол, применяемых для изготовления пенопластов и слоистых материалов. В. Гельперина

59272. **Эпоксидные смолы. С ю й Л и - б э н ь**, Хуасюэ мицзе, 1957, № 12, 571—573 (кит.)

Обзор. Рассмотрены р-ции образования эпоксидных смол. Библ. 11 назв. Ван Мань-ся

59273. **Новые области применения эпоксидных смол в Европе. М е й е р х а н с** (Some new applications of epoxy resins on the continent. M e y e r h a n s K.), Plastics Inst. Trans. and J., 1957, **25**, № 62, 267—280 (англ.)

Обзор. Приведен ряд примеров использования эпоксидных смол, выпускаемых фирмой Ciba (Швейцария), в медицине, электротехнике, хим. и авиационной пром-сти, радиотехнике, телевидении, военной технике. В. Гельперина

59274. **Литьевые эпоксидные смолы, модифицированные жидким полисульфидным полимером. К р а н к е р, Б р е с л а у** (Epoxy casting resins modified with polysulfide liquid polymer. C r a n k e r K e i t h R., B r e s l a u A l a n J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 98—103

Из эпоксидных смол, модифицированных жидкими полисульфидными полимерами в присутствии аминных катализаторов, получают отливки, обладающие в 5—10 раз бо́льшей уд. ударной вязкостью, меньшей усадкой и паропроницаемостью, а также незначительными внутренними напряжениями по сравнению с отливками из немодифицированных эпоксидных смол. Л. Песин

59275. **Сшивание фенолформальдегидных новолаков. Определение динамико-механическим методом. Д р а м м, Д о д ж, Н и л с е н** (Cross linking of a phenolformaldehyde novolac. Determination by dynamic-mechanical measurements. D r u m m M. F., D o d g e C. W. H., N i e l s e n L. E.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 76—81 (англ.)

Для исследования степени сшивания фенолформальдегидных новолаков (I) гексаметилентетрамином (II) применен крутильный маятник. Степень сшивания повышается с увеличением дозировки II, т-ры и продолжительности отверждения. Полимеры, образующиеся из I с 2 и 4% II, имеют т-ры перехода ниже тех, при которых происходит сшивание. Р-ция сшивания этих полимеров не заканчивается за 1 час при 177°. Кол-во II, необходимое для полного сшивания, составляет $\sim$ 10%; р-ция заканчивается за 24 часа при 150—175°. Л. Песин

59276. **Химические взаимодействия в системе поливинилформаль-фенольная смола. К о э н, К а с, Л а в и н** (Chemical interactions in the poly (vinyl formal)-phenolic resin system. C o h e n S a u l M., K a s s R o b e r t E., L a v i n E d w a r d), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 2, 229—232 (англ.)

Нагревание поливинилформаля (I) с модельными в-вами (замещ. фенолы и бисфенолы) показало, что в отсутствие к-ты заметно лишь стабилизирующее влияние фенолов на I. В присутствии 0,2% H_3PO_4 нагревание до 175—200° в течение 30 мин. приводит к желатинизации смолы; присутствие фенолов в этом случае также стабилизирует I. Таким образом, фенольные гидроксилы не способны к р-ции с I. Показано, что основной причиной желатинизации I является взаимодействие спирт. гидроксилов с образованием эфирных мостиков. В присутствии фенольной смолы, содержащей метилольные группы, желатинизация про-

исходит за счет взаимодействия метилольных групп со спирт. гидроксилами I. Желатинизация в аналогичных условиях поливинилацетата и ацетилированного I свидетельствует о частичном гидролизе этих смол водой, выделяющейся при самоконденсации фенольной смолы, с последующей эфиризацией образовавшихся спирт. гидроксилов. В. Пахомов

59277. **О некоторых новых фенопластах, выпадающих из принятой классификации. Тюффери** (Sur quelques phenoplastes nouveaux en marge des classifications actuelles. Tuffery R.), Usine nouvelle, 1956, **12**, № 24, 91, 93 (франц.)

Во Франции выпущены спец. типы фенопластов: высокопрочные прессматериалы, модифицированные каучуком, и с применением полиамидов в качестве наполнителя, обладающие улучшенными механич. и диэлектрич. свойствами и хорошей щелочестойкостью. Л. Песин

59278. **Катализ мочевиноформальдегидной конденсации. Грантфест, Янг** (Catalysis of urea-formaldehyde condensation. Gruntfest I. J., Young E. M., Jr), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 1, 107—109 (англ.)

Катионные к-ты (КК) — продукты частичной (на 50%) нейтр-ции сильными к-тами органич. оснований (пиридин, диметиланилин, диэтиланилин, α-пиколин, 2,4,6-коллидин, 2,4-лутидин, пропаргилдиаллиламин, цианметилдиметиламин и др.) — эффективно катализируют при т-ре ~ 20° переход мочевиноформальдегидных смол в стадию С в отсутствие или при малом содержании воды. Прочность бумаги в мокром состоянии возросла ~ в 5 раз после пропитки ее 3%-ным р-ром мочевиноформальдегидной смолы с вышеперечисленными катализаторами и последующей сушки; при значительном содержании воды КК каталитич. действия не проявляют. В разб. водн. р-рах (pH ~ 4) стабильность катализированных КК смол практически такая же, как и некатализированных. Л. Песин

59279. **Реакции и отверждение в меламиновых пластиках. Влияние сшивания на свойства. Уонсидлер, Андеграфф, Хант** (Reaction and cure in melamine plastics. Influence of cross linking on properties. Wohnsiedler H. P., Updegraff I. H., Hunt R. H., Jr), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 1, 82—85 (англ.)

Глубину поликонденсации при р-ции меламина с CH_2O можно характеризовать кол-вом молей воды, выделившейся на 1 моль меламина. При мол. соотношении CH_2O : меламин 2 : 1 это кол-во равно 0,78 для неотвержденной смолы, 0,99 после отверждения 2,5 мин. при 155°, 1,16 через 10,5 мин., 1,30 через 20,5 мин. и далее остается неизменным. На этой стадии достигается полное отверждение (0,7 метилольной группы на каждое триазиновое кольцо остается непрореагировавшей) и смола приобретает максим. механич. прочность и стойкость к кипячению. Л. Песин

59280. **Высокомолекулярные полиамиды. Части I, II, III. Штинер** (High-molecular weight polyamides. Part I, II, and III. Stiner W.), Pract. Plastics, 1956, **7**, № 8, 7—9, 30; № 9, 9, 11, 28—29; № 10, 13, 15, 28, 29, 30; Plastics, 1956, **21**, № 225, 141—142; № 226, 174—175; № 227, 207—209 (англ.)

I. Новые марки поликапролактама (грилон F 35 и R 50) обладают по сравнению с обычными более высоким (в 2—3 раза) мол. весом и в соответствии с этим более высокой вязкостью расплава (в 10—100 раз при 250°). Благодаря этому, они особо пригодны для переработки выдавливанием в листы, трубы и т. д.

II. Дан температурный режим переработки высокомолекулярных полиамидов выдавливанием, и показано распределение т-р по зонам червячного пресса.

III. Приведены физ.-мех., термич. и другие свойства высокомолекулярных полиамидов грилон F 35 и R 50 и даны примеры их применения, в частности, для выдувания бутылок. Л. Песин

59281. **Замечания к статье Уорринера и Чини «Полиамид зайтел». Лонгстрет.— Ответ автора** («Zytel» nylon resin by W. C. Warriner and O. J. Cheney, comments. Longstreth M. O. — Authors' Closure), Mech. Engng, 1957, **79**, № 5, 498 (англ.)

Автор считает, что в рецензируемой статье недостаточно рассмотрен вопрос переработки смолы зайтел экструзией и вакуумным формованием. В своем ответе Уорринер сообщает, что особенно пригоден для выдавливания зайтел 42; для выдавливания сплошных стержней пригоден также зайтел 101. Ввиду узкого интервала размягчения и тенденции к окислению воздухом при т-ре плавления (~ 260°), вакуумное формование смолы зайтел затруднительно. См. РЖХим, 1958, 55763. В. Пахомов

59282. **Общие понятия о силиконах. Флао** (Généralités sur les silicones. Flahaut Jean), Prod. pharmac., 1957, **12**, № 10, 633—638 (франц.)

Описаны методы получения полимерных силиконов и их свойства: физ. и хим. стойкость, неядовитость, несмешиваемость со многими органич. в-вами, водонепроницаемость, устойчивость при т-ре от —70 до +300°, электроизоляционные свойства, пеноподавляющая способность. Указаны области применения силиконов. Е. Смольянинова

59283. **Обзор применения силиконов в технике. Фойгт** (Anwendungstechnische Betrachtung über Silicone. Voigt Paul), Ind.-Anz., 1957, **79**, № 96, 1499—1501 (нем.)

Обзор. Описано применение кремнийорганич. соединений в качестве смазочных масел, гидравлич. жидкостей, антивспенивателей, гидрофобизирующих пропиток, смазок для прессформ, каучука, лаков, эмалей. В. Гельперина

59284. **Силиконы в промышленности пластмасс и каучука. Ньюленд** (Silicones in the plastics and rubber industries. Newland J. J.), Plastics Inst. Trans. and J., 1957, **25**, № 62, 311—324. Discuss., 324 (англ.)

Обзор свойств кремнийорганич. смол и материалов на их основе (стеклотекстолит, стекловолокнит и каучук). Рассмотрена технология их изготовления, обработка стеклоткани, смазка прессформ, а также применение их для изготовления электроизоляционных и авиационных деталей. В. Гельперина

59285. **Производство основных кремнийорганических продуктов. Уивер, О'Коннорс** (Manufacture of basic silicone products. A staff-industry collaborative report. Weaver D. Gray, O'Connors Ralph J.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 2, 132—136 (англ.)

Недавно построенный в Лонг Риче (США) з-д стоимостью 14 млн. долларов фирмы Union Carbide Corp. достиг проектной мощности по произ-ву кремнийорганич. соединений. Метилхлорсиланы получают из элементарного Si и CH_3Cl при 250—300° в стальных вертикальных реакторах с рубашкой, заполненной даутермом. Для получения других органохлорсиланов проводят в аналогичных условиях р-цию между Si и HCl (газ). От продукта р-ции отделяют ректификацией $SiCl_4$, а смесь H_2SiCl_2 и $HSiCl_3$ заставляют реагировать в присутствии Pt или H_2PtCl_6 с ненасыщ. или ароматич. углеводородами или их производными, получая алкил- и арилхлорсиланы и органохлорсиланы с функциональными группами в органич. радикале. При разделении газообразных и летучих продуктов р-ции применяют охлаждение. Хладоагентом служит CH_3Cl, дающий —10° при 1 *ат* и —40° при 0,25 *ат* Ректификацию метилхлорсиланов ведут на колонках

непрерывного действия; содержание $(CH_3)_2SiCl_2$ в основной фракции $\geqslant$ 99,5%. Хлорсиланы гидролизуют в аппаратах, футерованных стеклом; HCl (газ) поглощают 20%-ной водн. HCl (к-той) в графитном абсорбере; трубы и резервуары для к-ты футерованы стеклом. Продукты гидролиза конденсируют в масла, каучук и смолы, на основе которых изготовляют электроизоляционные лаки, гидрофобизирующие составы, смазки и резины, составляющие продукцию з-да, наряду с мономерными в-вами, применяемыми для аппретирования стеклоткани. В. Пахомов

59286. **Влияние стекловолокна на отверждение кремнийорганических смол. Кларк, Гофман** (Effect of glass fibers on cure of silicone resins. Clark H. A., Hoffman K. R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 104—106 (англ.)

Часть остаточных ОН-групп кремнийорганич. смол носит кислотный характер; кол-во кислых ОН-групп зависит от условий гидролиза: в р-рителе — эфире и при охлажд. смесью льда с водой получают кислотные числа $\sim$ 5, в толуоле при нормальной т-ре $\sim$ 1, а при обработке $CaCO_3$ в течение 8 час. могут быть снижены до 0,06. Наличие кислотности существенно замедляет отверждение смол; в произ-ве стеклотекстолита на основе кремнийорганич. смол причиной замедленного отверждения этих смол может быть кислотность стекловолокна (после отмывки от замасливателя многие промышленные виды стеклоткани имеют отчетливо кислую р-цию), которую определяют колориметрически в вытяжке смесью бензола и изопропилового спирта или по замедлению отверждения эталонной смолы в смеси с 5% испытуемого стекловолокна. При длительности отверждения контрольного образца смолы в 10,5 мин., с нейтр. волокном время отверждения было 3,5 мин., со щел. 3 мин., с кислым волокном до 22 мин. Л. Песин

59287. **Применение силиконов для гидрофобизации стройматериалов. Рёйтер, Мункельт** (Silikone als Bautenschutzmittel. Reuther H., Munkelt S.), Technik, 1957, 12, № 10, 704—707 (нем.)

Фирма VEB Chemiewerk Nünchritz выпускает продукт контраквин I, представляющий собой 30%-ный водн. р-р метилсиликоната Na. При нанесении разб. р-ра (на 1 $м^2$ нужно 10—20 *мл* контраквина) на поверхность стройматериала метилсиликонат Na взаимодействует с атмосферной CO_2 и образует неплавкую и нерастворимую пленку с гидрофобными свойствами, но проницаемую для пара. Продукт применим для гидрофобизации кирпича, цемента, гипса, асбоцемента, штукатурки и стен зданий. В. Гельперина

59288. **Обработка стеклянной тары силиконами. Клингберг, Пешсон** (Silikonbehandling av glasförpackningar. Klingberg Ake, Persson Rune), Svenska mejeritidn., 1958, 50, № 7, 95—98 (шведск.)

59289. **Летучесть пластификаторов для виниловых полимеров. Фриселл** (Volatility of vinyl plasticizers. Frissell W. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 1096—1099 (англ.)

Дан хим. состав $\sim$ 40 торговых марок пластификаторов (П) и приведены данные по летучести этих и 5 П, синтезированных в лаборатории. Длительность нормальной эксплуатации поливинилхлоридного пластиката может быть исчислена по ф-ле: $B = 0{,}08/P$, где B — время (в час.), в течение которого теряется 10% П, а P — упругость паров при рабочей т-ре в *мм* рт. ст. Ввиду большой летучести дибутилфталата, не рекомендуется применять его даже в условиях нормальной т-ры эксплуатации. Установлено, что в процессе каландрирования пластиката теряется заметное кол-во П, напр., для пленки толщиной 0,1 *мм*, содержащей 50 ч. ди-2-этилгексиладипината на 100 ч. поливинилхлорида, потери составляют $\sim$2%. Л. Песин

59290. **Эфиры изомерных фталевых кислот как пластификаторы. Песта, Зинвель** (Ester isomerer Phthalsäuren als Weichmacher. Pesta Otto, Sinwel Friedrich), Österr. Plastic-Rundschau, 1957, 8, № 4, 197—198 (нем.)

Изучены пластифицирующие свойства ди-2-этилгексиловых эфиров изофталевых к-т, получаемых по недавно разработанному в США способу окислением O_2 в жидкой фазе смеси изомерных ксилолов (сырого ксилола). При этом получают смесь, состоящую из 50—55% *изо-*, 20% тере- и 25% *о*-фталевой к-ты. При эфиризации смеси изомерных к-т 2-этилгексиловым спиртом получают в основном эфиры орто- и изофталевой к-т, терефталевая к-та почти не эфиризуется. Исследование пластифицирующих свойств эфиров, а также их смеси показало, что они мало отличаются друг от друга и не обладают какими-либо преимуществами перед широко применяемым для пластификации поливинилхлорида эфиром *о*-фталевой к-ты. Более дорогое исходное сырье, а также бóльшая токсичность по сравнению с ди-2-этилгексилфталатом пока препятствуют их применению. Изомерные к-ты могут применяться в произ-ве полиэфирных смол. В. Гельперина

59291. **Теория стабилизации и стабилизаторы виниловых смол. Паркер** (Teoria della stabilizzazione delle resine viniliche e loro stabilizzanti. Parker Emery), Pitture e vernici, 1956, 12, № 10, 673—684; Ingegneria chim., 1956, 5, № 5, 3—13 (итал.)

Обзор достижений в области применения смол для получения пластмасс и лакокрасочных покрытий. Рассмотрена теория стабилизации виниловых смол, некоторые типы стабилизаторов, сиккативы на основе соединений Zr, эмульсионные и тиксотропные краски и применение соединений Ti в лакокрасочных покрытиях подводных частей судов и в жаростойких покрытиях. В. Пахомов

59292. **Минеральные порошки, обработанные поверхностноактивными веществами, как усиливающие наполнители для пластмасс. Майклс** (Surfactant — treated minerals as reinforcing fillers. Michaels Alan S.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 297—304 (англ.)

Обработка минер. наполнителей (каолинит и волластонит) небольшими кол-вами поверхностноактивных в-в (ПАВ) приводит к повышению прочности и жесткости изделий из пластмасс и эластомеров, содержащих 50% наполнителя, при условии, что наполнитель в необработанном виде плохо диспергируется в смоле. Избыточная обработка наполнителя ухудшает физ. свойства. Обработка ПАВ наполнителей, которые хорошо диспергируются в смолах без такой обработки, приводит к снижению прочности и жесткости композиций. Обработка минер. наполнителей ПАВ позволяет приготовлять высоконаполненные композиции (до 90% наполнителя) с хорошими физ. свойствами. Действие ПАВ состоит в повышении однородности распределения связующего и в улучшении смачивания частиц наполнителя смолой; кроме того, повышается влагостойкость таких высоконаполненных композиций. Прочность высоконаполненных композиций в значительной мере зависит от степени их уплотнения; поэтому для получения высококачеств. изделий с применением ПАВ необходимо уделить внимание повышению плотности изделий. С. Иофе

59293. **Синтетические волокна в формующемся листовом акрилате. Джэксон, Мур** (Synthetic fibers in formable acrylic sheet. Jackson D. E., Moore D. A.), Plastics Technol., 1957, 3, № 9, 716—720 (англ.)

Исследовалась возможность изготовления деталей с большим радиусом кривизны из полиметилметакрилата, усиленного синтетич. волокнами, вакуумным формованием, прессованием с резиновым мешком, прессованием в двусторонних формах и вытяжкой. Синтетич. волокно в виде сшитых матов, ткани или бумаги пропитывали р-ром акриловой смолы в метилметакрилате, содержавшем перекись бензоила, как катализатор; листы отверждали при 100° и давл. 3,5 *кг/см²* в течение 30 мин. При наличии до 25% орлона (акриловое волокно) листы можно формовать под вакуумом так же, как листы, не содержащие волокна, но изделия имеют повышенную прочность. Применение синтетич. волокна в виде ткани и бумаги улучшает внешний вид и прочность изделий, но затрудняет их вакуумное формование. Листы, содержащие > 25% орлона, а также усиленные дакроном (полиэфирное волокно) и найлоном формуются в двусторонних формах. Эти материалы обладают повышенной прочностью на удар, устойчивы к растрескиванию при действии высокой т-ры и атмосферных факторов и могут применяться для изготовления корпусов аппаратуры, панелей, тары, а также для покрытий поверхности металла, дерева, камня. В. Гельперина

59294. Вакуумное формование пластмасс. Ягисава, Нихон гому кёкайси, 1956, 29, № 8, 722—725 (японск.)

Описана аппаратура для вакуумного формования пластмасс. Дана краткая характеристика материалов, используемых для изготовления форм. В. Иоффе

59295. Пластмассы. Армированные стеклопластики. Русселль (Les matières plastiques. Matières plastiques armées. Rousselle G.), Mach.-outil franç., 1956, 21, № 115, 125, 127, 129, 131 (франц.)

Обзор. Рассмотрены технология и свойства непрерывного и штапельного стекловолокна, стекловолокнистые материалы, свойства полиэфирных смол (ПС), отверждающихся на холоду или при нагревании, катализаторы и ускорители для ПС, технология формования стеклопластиков на основе ПС, а также применение фенольных смол и эпоксидных смол для армированных стеклопластиков. Библ. 5 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 52021. С. Иофе

59296. Пенополистирол. Купер (Expanded polystyrene. Cooper A.), Plastics, 1957, 22, № 242, 431—433 (англ.)

В Англии с 1943 г. начато произ-во поропласта из полистирола (полизот). В настоящее время он выпускается в виде гранул и полуфабрикатов различной формы и размеров и применяется для изготовления теплоизоляции, сотовых конструкций, пловучих элементов и электроизоляции. Максим. рабочая т-ра 60°, прочность на сжатие 1,05 *кГ/см²*, коэф. теплопроводности 0,0273 *ккал/м.час* °С, диэлектрич. прочность 110 *в/мм*, tg δ 0,0005, диэлектрич. проницаемость 1,04 при уд. в. 20 *кГ/м³*. Гранулы полизота содержат порообразующее в-во, действующее при 60—100°, и перед прессованием подвергаются предварительному вспениванию. Предварительное вспенивание и прессование производят при нагреве паром или ИК-лучами. Большие детали получают в прессформах при нагреве острым паром. В. Гельперина

59297. Получение и свойства катионообменной смолы на основе продукта сухой перегонки кожуры семян *Anacardium occidentale*. Кришнасвами, Говиндан, Пандия (Preparation and properties of cation-exchange resin from cashew nut shell liquid. Krishnaswamy N., Govindan K. P., Pandya R. N.), Chemistry and Industry, 1957, № 44, 1456 (англ.)

Устойчивую к действию р-ра NaCl, кипящей воды и органич. р-рителей ионообменную смолу получают конденсацией неочищ. продукта сухой перегонки кожуры семян *Anacardium occidentale* с CH_2O в присутствии HCl. Пористый полимер сульфируют конц. H_2SO_4, получая катионообменную смолу. Напр., 300 *г* продукта перегонки нагревают в фарфоровой чашке в присутствии 15 *мл* конц. HCl. При 125—130° добавляют 100 *мл* 40%-ного CH_2O; содержимое превращается в гель, отверждающийся за 18—24 часа при 120° в твердый пористый полимер. Измельченный полимер (100 *г*) обрабатывают конц. H_2SO_4 и выдерживают над паром 6—8 час, затем отмывают от к-ты и кондиционируют повторными промывками 10%-ным р-ром NaCl и HCl (к-той), окончательно регенерируют большим избытком 5%-ной HCl, отмывают от к-ты и сушат. В. Гельперина

59298. Влияние высоких температур на эпоксидные клеи. Мак-Гинесс (How high temperatures affect epoxy adhesives. McGuiness E. W.), Mater. and Methods, 1956, 43, № 3, 120—122 (англ.)

Прочность при высоких т-рах склеек эпоксидными клеями повышают подбором соответствующих катализаторов, отверждением при нагревании, в некоторых случаях применением наполнителей (напр., Al_2O_3). Стойкость к термич. старению зависит от выбора смолы и катализатора и от наполнителя. Л. Песин

59299. Влияние условий отверждения на прочность склейки легких металлов эпоксидными смолами. Шаллер, Фришбир (Der Einfluß der Aushärtungsbedingungen von Epoxydharzen auf die Festigkeit von epoxydharzverklebten Leichtmetallverbindungen. Shaller W., Frischbier E.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 6, 123—127; № 8, 178 (нем.)

Максимальная прочность склейки эпоксидными смолами (ЭС) горячего отверждения падает линейно с повышением т-ры от 140 до 220°. Для ЭС холодного отверждения прочность склейки растет с повышением т-ры отверждения от 20 до 100°, а время отверждения сокращается. На основе линейной зависимости прочность склейки от соотношения величины нахлестки к толщине жести выведены ф-лы, дающие возможность определить оптимальную длину нахлестки. В. Гринблат

59300. Выбор клеев для пластмасс. Скейст (Choosing adhesives for plastics. Skeist Irving), Mod. Plastics, 1956, 33, № 9, 121—123, 126—127, 130, 236 (англ.)

Кристаллич. пластинки лучше сваривать, чем склеивать; аморфные пластики склеивают друг с другом мономерами или р-рами смол; для склейки двух разных видов пластика или пластика с другим материалом целесообразно применять полимерный клей; при этом для обеспечения лучшей адгезии между поверхностями начальная вязкость клея должна быть низкой, для лучшей же когезии между слоями клея конечная вязкость должна быть высокой. Это может быть достигнуто испарением р-рителя из клея, испарением воды из латекса, полимеризацией мономера или отверждением смолы. Для уменьшения деформаций клеевой шов должен быть минимально тонким и не более жестким, чем склеиваемый материал. Р-рители и полимеры должны быть подобраны таким образом, чтобы их параметры растворимости (функция молекулярной теплоты испарения) были близки к таковым склеиваемых пластиков. Не следует применять низкокипящие р-рители, так как они вызывают растрескивание пластиков. Л. Песин

59301. Клеи для пластмасс. Франц (Klebemittel für Kunststoffe. Franz K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 22, 671—674 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор методов склеивания термопластичных и

термореактивных пластмасс и каучуков с пластмассами и другими материалами. В. Гельперина

59302. **Нанесение электроизоляции на провода выдавливанием. Икава**, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 9, 828—836 (японск.)

Дана общая характеристика электроизоляционных покрытий из пластмасс. Подробно описано устройство червячного пресса и режим нанесения на провод электроизоляции из поливинилхлоридного пластиката. В. Иоффе

59303. **Окрашивание пластмасс. Елинек** (Barvení plastických hmot. Jelínek Z. K.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 4, 157—159, № 5, 207—209 (чешск.)

Обзор. Методы окрашивания и применяемый ассортимент красителей для фенопластов, аминопластов, галалита, поливинилхлорида, полиметилметакрилата, полистирола, ацетилцеллюлозы, полиамидов и целлулоида. Библ. 24 назв. Л. Песин

59304 К. **Свойства и испытание пластических материалов. Ливер, Рис** (The properties and testing of plastics material. Lever A. E., Rhys J. New York, Chem. Publ. Co., 1957, 197 pp., 4.75 doll.) (англ.)

59305 К. **Достижения в области пластических масс: доклады и выступления на конференции по пластическим массам в Англии в 1957 г.** Под. ред. **Моргана** (Plastics progress: papers and discussions at the British Plastics Convention. 1957, London. Ed. Morgan Phillip. London, Iliffe; New York, Philos. Libr., 1958, VIII, 394 pp., ill., 50 sh.) (англ.) См. также РЖХим, 1957, 2497.

59306 К. **Шприцевание пластических масс. Фишер** (Extrusion of plastics. Fisher Edwin George. London, Iliffe; New York, Interscience, 1958, VIII, 114 pp., ill., 21 sh.) (англ.)

59307 П. **Полимеризация циклооктатетраена. Мауэ** (Polymerization of cyclooctatetraene. Maue Marilyn J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2758989, 14.08.56

Циклооктатетраен нагревают при 360—1000° и парц. давл. 0,1 *мм* рт. ст.— 1 *атм* в течение 0,01 сек.— 1 мин. и затем быстро охлаждают продукты р-ции при т-ре от 20° до 80° в течение 0,01 сек.— 1 мин. Оптимальными условиями являются т-ра 500—900° парц. давл. 0,1—100 *мм* рт. ст. и период времени 0,1—10 сек. Увеличение длительности процесса, превышение т-ры или увеличение времени охлаждения уменьшает мол. вес полимера. В качестве катализаторов используют Se, Cr_2O_3, V_2O_5, SiO_2, $NiSO_4$ и др. Напр., пары циклооктатетраена при парц. давл. 8—10 *мм* рт. ст. пропускают через трубку, нагретую до 750°, с такой скоростью, чтобы пар находился при указанной т-ре в течение 0,3—0,4 сек. По выходе из трубки пары попадают в ловушку, в которой они охлаждаются при 0°, соприкасаясь с холодной поверхностью, на которую полимер осаждается в виде прозрачной белой пленки. Н. Делазари

59308 П. **Способ и устройство для получения термопластичных полимеров блочной полимеризацией галоидэтиленов. Байарт** (Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung thermoplastischer Stoffe durch Blockpolymerisation von Halogenäthylenen. Baeyaert Alfred Eugène Marius) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Пат. ФРГ 950814, 18.10.56

Полимеризацию галогензамещенных этиленов, полимеры или сополимеры которых нерастворимы в мономерах (напр., винил- или винилиденхлорида), проводят во вращающемся горизонтальном автоклаве, в котором находятся инертные тела, напр. шары, стержни и т. п., благодаря чему образующийся полимер находится все время в состоянии текучего порошка. Линейная скорость внутренней стенки автоклава составляет 20—100 (лучше 20—30) *м/мин*. Для удаления остатков непрореагировавших мономеров автоклав снабжен разгрузочным устройством в виде изогнутой трубы, выходящей из автоклава по направлению, совпадающему с его осью вращения, внутренний конец которой все время находится в верхней части автоклава выше уровня порошкообразного полимера; это устройство позволяет отводить остатки мономера во время вращения. Внутренний конец отводной трубы закрыт мембраной. По окончании полимеризации внутрь трубы подают инертный газ, напр. N_2, под давлением, разрушающим мембрану, благодаря чему происходит удаление оставшегося мономера. Мембранный затвор одновременно является предохраняющим устройством против возможного превышения внутреннего давления в автоклаве в процессе полимеризации. Отводная труба снабжена также устройством для определения и (или) регистрации т-ры и уровня материала. Напр., в автоклав из нержавеющей стали описанного типа емк. 140 *л* (длина 600 *мм*, диам. 500 *мм*) помещают 6—7 шариков из нержавеющей стали (диам. 90 *мм*), утяжеленных свинцом, загружают 50 *кг* винилхлорида, 0,08% перекиси бензоила и 0,2% Na_3PO_4, закрывают и начинают вращать с линейной скоростью 22 *м/мин*, поддерживая т-ру 50°. Через 17 час. полимеризацию прекращают и непрореагировавший мономер удаляют, пропуская в рубашку воду с т-рой 40°. Получают порошок полимера (выход 80%) с K_w 64,3, 61% которого проходит через сито № 11. М. Альбам

59309 П. **Способ получения растворимых в воде солей щелочных металлов и сополимеров стирола и малеинового ангидрида. Кшикалла, Так-Тракранен, Вернер** (Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Alkali-Salze von Mischpolymerisaten aus Vinylbenzolen und Maleinsäureanhydrid. Krzikalla Hans, Taack-Trakranen Fred van, Werner Heinz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 953562, 6.12.56

Смесь, полученную при полимеризации стирола и малеинового ангидрида в присутствии инертной органич. жидкости, нагревают с водн. щелочью, после чего отгоняют летучие в-ва. Напр., смесь (в ч.) 104 стирола, 98 малеинового ангидрида, 3 перекиси бензоила и 1000 ксилола медленно нагревают выше 80°; при 80° начинается полимеризация, и т-ра самопроизвольно повышается до т-ры кипения ксилола. По окончании р-ции в течение нескольких часов охлаждают до 80—90°, добавляют затем 300 ч. воды и 60 ч. безводн. Na_2CO_3, нагревают 6 час. с обратным холодильником и отгоняют летучие продукты. При этом сначала отгоняется смесь ксилола и воды, а затем чистый ксилол. Получают сухой порошкообразный полимер, растворимый в воде. Его р-р имеет pH 7,5—8 и применяется для обработки тканей. М. Альбам

59310 П. **Способ приготовления водных дисперсий поливинилацетата с повышенной вязкостью** (Procédé pour la préparation de dispersions aqueuses d'acétate de polyvinyle à viscosité élevée) [Lonza Usines électriques et chimiques Soc. An.]. Швейц. пат. 316762, 15.12.56

Поливинилацетатные дисперсии с содержанием $>45\%$ полимера получают полимеризацией винилацетата в водн. среде в присутствии защитного коллоида (поливинилового спирта), катализатора полимеризации (30%-ный водн. р-р H_2O_2) и активатора (соли Fe^{2+}, сахара). Мономер вводят несколькими равными порциями, добавляя последующую порцию после полимеризации предыдущей и поддерживая соотношение $0,7 > Z/t > 0,2$, где Z — кол-

защитного коллоида в смеси и t — кол-во мономера в каждой порции. Полимеризацию проводят в закрытом сосуде из нержавеющей стали при 50—90°. Пример. 290 *г* воды и 360 *г* 10%-ного р-ра поливинилового спирта помещают в реактор, закрывают, продувают H_2, нагревают до 65—70° при перемешивании, добавляют 0,2 *г* глюкозы, растворенной в 50 *мл* воды, и 60 *мл* (56 *г*) винилацетата (1 порция), содержащего 0,5 *мл* 30%-ного р-ра перекиси водорода, и продолжают нагревание при 68—70° и давл. 1,8—2,0 *кГ/см²*. Через 30—40 мин. начинается р-ция и за ее ходом следят по показаниям манометра и термометра. Когда давление снизится до 1,5 *кГ/см²*, снова добавляют 60 *мл* мономера. Таким путем вводят 650 *г* винилацетата, содержащего 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, после чего смесь перемешивают еще 2 часа при той же т-ре и охлаждают. Получают дисперсию с содержанием твердых в-в 55% и оставшегося мономера 1,5%; дисперсия имеет средний диаметр частиц 1,5 μ, pH 4,15 и вязкость 180 *пуаз*. $Z/t = 0{,}643$. Дисперсии применяют в качестве клеев, лаков и для пропитки. В зависимости от величины Z/t вязкость дисперсий заметно меняется. Приведены Z/t и вязкость в *пуаз* 0,643, 180; 0,321, 30; 0,055, 10. Н. Делазари

59311 П. **Получение окрашенного органического стекла. Пёнтковский** (Sposób otrzymywania barwionego szkła organicznego. Piątkowski Adam). Польск. пат. 38243, 30.08.55

Метилметакрилат окрашивают судановыми или трифенилметановыми красителями и затем полимеризуют в блоке в присутствии арилсульфиновых к-т. Напр., 100 вес. ч. метилметакрилата, 0,5 ч. β-нафталинсульфиновой к-ты, 0,1 ч. кристаллвиолета и 0,1 ч. судановой желтой нагревают до 30—40° между полированными плитами до полной полимеризации. Полученный полимер пригоден для оптич. целей. Ю. Васильев

59312 П. **Сополимеры акрилонитрила и эфиров акрилкарбаминовой кислоты. Прайс** (Acrylonitrile-acrylylcarbamate copolymers and products. Price John A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2736722, 28.02.56

Патентуется сополимер акрилонитрила и 3—20 вес.% эфиров акрилкарбаминовой к-ты ф-лы $CH_2{=}CHCONHCOOR$, где R — метил, этил, пропил или бутил. Полимеризацию проводят в водн. среде, при 20—130° в присутствии перекисного инициатора в кол-ве 0,05—3 вес. ч. на 100 ч. смеси мономеров. Напр., смесь 42,4 ч. акрилонитрила и 10,6 ч. акрилуретана растворяют в 800 ч. обессоленной воды при 35° в токе чистого N_2 при pH 3,4. К р-ру добавляют порциями через 25 мин. в течение 2,5 часа окислительно-восстановительный катализатор (р-ры 1,71 ч. персульфата NH_4 и 0,71 ч. метабисульфита Na, каждый в 100 ч. воды). Через 6 час. сополимер (52 ч.) отсасывают, промывают 1000 ч. обессоленной воды и сушат при 70° в течение 16 час. Из 15%-ного р-ра сополимера в диметилформамиде можно отливать прозрачные эластичные пленки или изготовлять волокно. Л. Чернина

59313 П. **Способ улучшения стойкости против усадки формованных изделий из полиакрилонитрила. Рейн, Цервек, Кунце** (Verfahren zur Verbesserung der Schrumpffestigkeit von geformten Erzeugnissen aus Polyacrylsäurenitril. Rein Herbert, Zerweck Werner, Kunze Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953916, 6.12.56

Раствор полимера или готовое формованное изделие (пленки или волокно) обрабатывают альдегидами (CH_2O или аналогично реагирующими в-вами) в присутствии катализаторов, а также в присутствии смачивателей, агентов набухания или других вспомогательных в-в. Напр., к р-ру 100 *г* полиакрилонитрила с K_w 97 в 900 *г* диметилформамида добавляют 30 *г* параформальдегида и 1 *г* HCOOH, перемешивают несколько часов при 70° и получают прозрачный р-р, из которого обычным способом формуют пленки или волокно. Полученные таким путем изделия имеют лучшую теплостойкость, особенно если их подвергают более длительной термообработке. М. Альбам

59314 П. **Способ получения модифицированных полиакрилонитрилов. Кувер, Колдуэлл** (Polyacrylonitriles modifiés et procédé pour leur préparation. (Coover Harry Wesley, Jr, Caldwell John Richard) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1107466, 3.01.56 (франц.)

Способ получения смол отличается тем, что сополимеризуют 5—95 вес. ч. смеси 85—99,5% акрилонитрила (I) и 15—0,5% другого полимеризуемого мономера в присутствии перекисного катализатора и 95—5% вес. ч. 1) гомополимера одного из амидов или моно- и диметиламидов и диамидов, или эфиров, или амидоэфиров акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой, итаконовой и цитраконовой к-т, где алифатич. радикалы могут содержать 1—4 атома С, или винилового эфира жирной к-ты с 2—4 атомами С, или 2) сополимера 99—1% одного из указанных в-в с 1—99% **I**. Напр., в 100 *мл* воды растворяют 2 *г* полифумарамида, 0,1 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,1 *г* $KHSO_3$, 7,8 *г* **I** и 0,2 *г* винилацетата, полимеризуют 6 час. при 25° и отделяют полимер фильтрованием. После сушки получают 9,7 *г* продукта, содержащего, согласно анализу, 19% фумарамида; продукт смешивается с поли-**I** во всех отношениях и дает стойкие р-ры, из которых можно получать однородные волокна и пленки прядением, выдавливанием, отливкой. Волокна, полученные выдавливанием р-ра описанного полимера в диметилформамиде в осадительную ванну, имеют прочность 3,2 *г/денье*, удлинение 23%, т. размягч. 215° и усадку в кипящей воде $< 7\%$. Р-рителями полимеров, полученных согласно данному патенту, могут быть также этиленкарбонат, этиленкарбамат, γ-бутиролактон, диметилсульфоксид, тетраметиленсульфон и др. Полимеры могут быть окрашены красителями для ацетатного шелка, кубовыми и кислотными. В. Пахомов

59315 П. **Способ получения сополимеров акриламида. Цервек, Кунце** (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten unter Verwendung von Acrylsäureamid. Zerweck Werner, Kunze Wilhelm) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 948282, 30.08.56

Доп. к пат. ФРГ 942893 (РЖХим, 1957, 32516). Способ отличается тем, что получаемый по основному пат. водн. р-р акриламида без выделения последнего применяют для получения сополимеров. Напр., к смеси (в ч.) моногидрата H_2SO_4 200, воды 36 и S 3 при перемешивании добавляют при 10—20° по каплям 106 ч. акрилонитрила, перемешивают 24 час. при $\sim$40°, нагревают до 60—65°, выдерживают еще 2 часа, охлаждают, отфильтровывают S и нейтрализуют мелом. Выпавший $CaSO_4$ отсасывают или отделяют центрифугированием. К 850 ч. полученного 10%-ного р-ра акриламида добавляют 3 ч. алкилсульфоната, 15 ч. винилацетата и 3 ч. $NaHSO_3$, после чего добавляют по каплям в течение $\sim$1 часа р-р 1,5 ч. $K_2S_2O_8$ в 36 ч. воды. Получают высоковязкий, слегка мутный р-р сополимера, смешивающийся с водой в любом отношении и применяемый в качестве клея и вспомогательного в-ва в текстильной пром-сти. М. Альбам

59316 П. **Способ получения высокомолекулярных растворимых в воде продуктов из амида метакриловой к-ты или его смесей с амидами ненасыщенных карбоновых кислот. Фикенчер, Виль-**

гельм (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Produkten aus Methacrylsäureamid oder dessen Mischungen mit ungesättigten Carbonsäureamiden. Fikentscher Hans, Wilhelm Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954197, 13.12.56

Амид метакриловой к-ты (I) или его смесь с амидами ненасыщ. карбоновых к-т полимеризуют в водн. р-ре совместно с винилпирролидоном (II) в присутствии азодинитрилов. Получаемые сополимеры содержат ⩾6% II и растворимы в воде при любом pH. Пленки и р-ры сополимеров устойчивы к действию бактерий и плесени. Напр., в 4000 ч. воды растворяют 700 ч. I, вводят смесь 300 ч. II и 2 ч. *азо-бис*-изобутиронитрила, нагревают при перемешивании 5 час. при 70—75° и получают высоковязкий р-р, который можно разбавлять водой до любой конц-ии. Полимер не выпадает в кислой среде; при высушивании р-ра получают твердые, прозрачные пленки. М. Альбам

59317 П. Устройство для непрерывной транспортировки растворов или расплавов искусственных смол. Урласс, Дизель, Плауман, Хюблер (Vorrichtung zur kontinuierlichen Förderung von Kunstharzlösungen bzw. Kunstharzschmelzen. Urlass Diermar, Diesel Siegfried, Plaumann Paul, Hübler Horst). Пат. ГДР 11820, 25.06.56

Устройство для непрерывной транспортировки р-ров или расплавов смол, напр. расплавов полиэтилентерефталата, из пространства с меньшим давлением газа (ПМ) в пространство с бóльшим давлением газа (ПБ) отличается тем, что перекачивающий шестеренчатый насос заключен в камеру, в которой поддерживается давление, которое равно или меньше давления газа в ПМ; канал, ведущий от насоса к ПБ, при выходе в ПБ запирается устройством из уплотняющей диафрагмы, напр. из Pb, прижимаемой к выступающему концу канала с помощью пружины с силой, равной или большей разности давлений газа между ПБ и ПМ. При создании шестеренчатым насосом давления, превышающего усилие пружины, уплотняющая диафрагма отходит от выступающего конца канала и обеспечивает переток расплава. М. Альбам

59318 П. Способ получения термореактивных пресс-материалов из мочевинных и меламиновых смол. Зюссенгут, Шейб (Verfahren zur Herstellung von härtbaren Aminoplast-, insbesondere Harnstoff- und Melaminharz-Preßmassen. Süssenguth Otto, Scheib Walter) [Rütgerswerke A.-G.]. Пат. ФРГ 947735, 23.08.56

Равномерную смесь компонентов, образующих смолу, а также других составляющих пресскомпозиции непрерывно перемещают (лучше при постоянном перемешивании) через зоны р-ции, которые в отдельных участках обогревают или охлаждают. Альдегид можно вводить отдельно от других компонентов смеси. Р-цию проводят в одном аппарате или в устройстве, подразделенном на зоны различных размеров, с различной т-рой и(или) различной скоростью подачи. Обогрев реакционного пространства осуществляют горячим воздухом по принципу противотока. Напр., смесь (в ч.): 45 отбельной целлюлозы, 45 параформальдегида, 60 мочевины, 45 воды, 1 стеарата Zn, 1 гексаметилентетрамина непрерывно подают в кольцевую этажную сушилку, обогреваемую горячим воздухом. Внутренняя т-ра 70°, время прохождения материала 6 час. Непрерывно выходящий из сушилки продукт р-ции немедленно передают в мельницу, откуда выходит измельченная, готовая к употреблению прессовочная масса. М. Альбам

59319 П. Способ получения смол из меламина. Фогель, Кесс, Дёлемен (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Melamin. Vogel Erwin, Kaess Franz, Doehlemann Ernst) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 950812, 18.10.56

Меламин конденсируют со спиртами или простыми эфирами ф-лы $ROCH_2NHCXNH_2$ и $(ROCH_2NH)_2CX$, где R — атом H, алкил или оксалкил и X — группа NH, NCN или $NCONH_2$ или атом O или S. Конденсацию проводят в расплаве в отсутствие воды или других р-рителей. Напр., смесь (в вес. ч.) 100 диметилолтиомочевины и 50 меламина нагревают при 63—75° до образования жидкого расплава. Полученная термореактивная смола имеет т. размягч. 64°, растворяется при небольшом нагревании в 30%-ном р-ре CH_2O, в горячем гликоле и в воде. М. Альбам

59320 П. Способ получения продуктов поликонденсации. Лоц (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 951167, 25.10.56

Метилен-*бис*-амид хлорпропионовой к-ты (I) ф-лы $ClCH_2CH_2CONHCH_2NHCOCH_2CH_2Cl$ обрабатывают водн. р-ром $NaHCO_3$ при 60—100° (лучше при 80—100°), отфильтровывают выпавшие неорганич. в-ва, концентрируют фильтрат и обрабатывают его в атмосфере N_2 (лучше в вакууме) инертной органич. жидкостью, напр., диоксаном или тетрагидрофураном, после чего продукты р-ции вновь концентрируют при умеренной т-ре до консистенции геля. Твердый (после охлаждения) эластичный продукт имеет т. размягч. 130° и отличается стойкостью к к-там и щелочам. Напр., смесь (в *г*) 50 I, 40 $NaHCO_3$ и 500 дистил. воды нагревают при перемешивании 8 час. при 90°, отфильтровывают осадок неорганич. в-в, сгущают фильтрат при нагревании (4 час.), пропуская N_2, быстро охлаждают смесь и еще раз отфильтровывают образовавшийся осадок. Фильтрат дальше сгущают под вакуумом (при этом выделяется NaCl), р-р быстро отсасывают, к фильтрату добавляют диоксан и снова нагревают при умеренной т-ре до постепенного застывания р-ра в гель, который при охлаждении превращается в прозрачную твердую массу с т. размягч. 130°, растворимую в диметилформамиде. М. Альбам

59321 П. Способ получения продуктов поликонденсации. Лоц (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 953013, 22.11.56

Вещество ф-лы $X(CH_2)_2CONHCH(R)NHCO(CH_2)_2NH_2$ (R—H, алкил или арил и X — галоген) растворяют в высшем гликоле ф-лы $HO(CH_2)_nOH$ ($n = 8$—12), напр., в декаметиленгликоле, и р-р нагревают до т-ры, при которой происходит поликонденсация, лучше под вакуумом. Продукт применяют для получения пласт. масс. Напр., к расплаву 26 *г* декаметиленгликоля добавляют 5 *г* моноаминированного метилен-*бис*-амида хлорпропионовой к-ты ф-лы $Cl(CH_2)_2CONHCH_2NHCO(CH_2)_2NH_2$, р-р нагревают 2 часа при 160°/10 *мм* и промывают CH_3OH. Получают полимер с т. пл. 286°. М. Альбам

59322 П. Способ улучшения свойств синтетического высокополимерного линейного полиамида. Лотон, Бьюк (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften synthetischer langkettiger Polyamide. Lawton Elliott John, Bueche Arthur Maynard) [General Electric Co.]. Пат. ФРГ 944891, 28.06.56

Полиамид облучают электронами высоких энергий, предпочтительно при дозе облучения $> 5 \cdot 10^7$ рентген. Облученные полиамиды имеют повышенную стойкость по отношению к р-рителям (*n*-крезол,

НСООН, фенол, горячий $HCONH_2$, холодная конц. HCl) и лишь слегка в них набухают. Т-ра размягчения полиамида из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты повышается от 250 до 390° при дозе облучения $1 \cdot 10^8$ рентген. Облученные материалы применяют для изготовления кабельной изоляции, уплотнений, сосудов, оболочек и футеровки. В. Пахомов

59323 П. **Аппарат для непрерывного получения полиамидов и их формования. Херele** (Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden und zum anschließenden Auspressen der Polyamide. Herele Ludwig) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 953658, 6.12.56

Аппарат состоит из вертикального цилиндрич. реактора (Р), снабженного обогревающей рубашкой, закрытого сверху и имеющего трубы для подвода исходных в-в и инертного газа, а также для отвода выделяющихся паров. Вокруг этого Р коаксиально к нему расположен внешний Р, имеющий форму трубы, также снабженный обогревающей рубашкой и трубопроводами для подвода инертного газа и отвода выделяющихся паров. Пароотводные трубки обоих Р соединены между собой и ведут к одному или нескольким конденсаторам, которые соединены трубопроводом с газоподводящей трубкой наружного Р для возвращения инертного газа. Обогревающие рубашки внутреннего и внешнего Р соединены между собой трубопроводом (причем рубашка внутреннего Р нагревает одновременно внешний Р изнутри), благодаря чему в них поддерживается одинаковая т-ра; Р могут быть также изолированы друг от друга (в этом случае в них можно поддерживать разную т-ру). Исходные в-ва, поступая сверху во внутренний Р, полимеризуются, самопроизвольно опускаются вниз и затем во внешнем Р поднимаются вверх. В верхней части внешнего Р имеется один или несколько отводов, по которым полимер непрерывно поступает в формующее или прядильное устройство. Там же может быть встроен кольцеобразный приемник, в который полимер перетекает из внешнего Р через верхний край стенки. Перетекание тонкого слоя полимера по обогреваемой стенке обеспечивает лучшее удаление летучих, чему также способствует вводимый в приемник газ, омывающий снизу вверх стекающую по стенке жидкость. Пространство приемника соединено с устройством, сигнализирующим о возможном изменении давления проходящего через него газа, зависящего от уровня жидкости в приемнике. Для поддержания заданного уровня жидкости у поверхности жидкости во внутреннем и(или) внешнем Р и(или) в приемнике имеется устройство, регулирующее подвод исходных в-в в зависимости от изменения уровня жидкости. Регулирующее устройство может состоять из радиоактивного препарата, помещенного во внешней стенке соответствующего Р на уровне жидкости и направляющего излучение внутрь Р по некоторой хорде. Счетчик Гейгера, расположенный в другой точке пересечения этой хорды с внешней стенкой Р, измеряет интенсивность излучения, которая зависит от того, проходят ли лучи через жидкость или нет. Приведены чертежи аппарата.

М. Альбам

59324 П. **Способ получения высокомолекулярных синтетических полимеров с сетчатой структурой из линейных полиэфиров, диизоцианатов и диаминов. Хольтшмидт, Мюллер** (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer, vernetzter Kunststoffe aus linearen oder vorwiegend linearen Polyestern, Diisocyanaten und Diaminen. Holtschmidt Hans, Müller Erwin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952940, 22.11.56

Продукты присоединения диизоцианатов к полиэфирам обрабатывают ароматич. диаминами в таком кол-ве, что образующиеся линейные продукты р-ции (I) содержат еще свободные NH_2-группы; I затем обрабатывают диизоцианатами (II), содержащими группировку —N—CO—N—CO (циклическую), напр. димером 2,4-толуилендиизоцианата (кол-во NH_2 в группе I эквивалентно или избыточно по отношению к свободным NCO-группам II), после чего полученную массу формуют и, в случае необходимости, нагревают. Наряду с II можно применять другие диизоцианаты. Напр., 600 ч. полиэфира из адипиновой к-ты и этиленгликоля с OH-числом 56 и кислотным числом 1 обезвоживают нагреванием при 130° под вакуумом и вводят 59 ч. 2,4-толуилендиизоцианата. После охлаждения до 100° добавляют при перемешивании 32,4 ч. *о,о'*-дихлорбензидина (при этом быстро повышается вязкость), через 10 мин. полученный продукт выливают в покрытую воском металлич. чашку и нагревают 20 час. при 100°. Полученный полиэфир неограниченно устойчив при хранении. В 100 ч. полиэфира вводят на вальцах 6 ч. димера 2,4-толуилендиизоцианата и прессуют 30 мин. при 140°. После термич. обработки в течение 20 час. при 100° прессованный материал имеет прочность на разрыв 322 *кГ/см²* и удлинение 655%.

М. Альбам

59325 П. **Способ получения высокомолекулярных продуктов с сетчатой структурой из линейных или преимущественно линейных полиэфиров, диизоцианатов и гликолей. Мюллер, Байер, Петерсен** (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer vernetzter Kunststoffe aus linearen oder vorwiegend linearen Polyestern, Diisocyanaten und Glykolen. Müller Erwin, Bayer Otto, Petersen Siegfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953115, 29.11.56

Способ отличается тем, что вместо обычных гликолей применяют простые диоксиалкиловые эфиры (I) соединений, содержащих $\geqslant 2$ ароматич., возможно конденсированных, кольца, напр. соединения ф-лы $R^1(OR^2OH)_2$, где R^1 — группа, состоящая из $\geqslant 2$ ароматич. колец, и R^2 — алкилен. Р-цию можно осуществить несколькими путями. 1. Продукт р-ции полиэфира (II) с избытком диизоцианата (III), содержащий свободные NCO-группы, обрабатывают I. 2. Смесь I и II обрабатывают избытком III. 3. К продукту р-ции II с недостаточным кол-вом III, содержащему свободные OH-группы, добавляют I, после чего вводят дополнительное кол-во III. 4. Продукт р-ции II с избытком III, содержащий свободные NCO-группы, обрабатывают избытком I, после чего обрабатывают дополнительным кол-вом III. Дополнительное введение III может быть отделено во времени от предшествующего процесса. Напр., 1,7 *кг* обезвоженного при 120—130° полиэфира гликоля и адипиновой к-ты с OH-числом 56 смешивают с 400 *г* дифенилметандиизоцианата (при этом т-ра повышается до 138°) и через 15—20 мин. вводят нагретую до 120° пасту, состоящую из 300 *г* обезвоженного полиэфира 1,2-пропиленгликоля и адипиновой к-ты (OH-число 49) и 110 *г* простого 1,5-нафталинди-β-оксиэтилового эфира. Т-ра повышается до 150°; в начале снижения т-ры расплав выливают в формы и нагревают при 100°. Через 15 мин. отформованное изделие извлекают и нагревают еще 15 час. при 100°. Получают высокоэластичный продукт с прочностью 250 *кГ/см²*, относительным удлинением 620% и остаточным удлинением 10%.

М. Альбам

59326 П. **Получение высокомолекулярных продуктов конденсации. Хентрих, Киршталер** (Verfahren zur Herstellung superpolymerer Kondensa-

tionsprodukte. Hentrich Winfried, Kirstahler Alfred) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 961396, 4.04.57

Доп. к пат. ФРГ 950603 (РЖХим, 1958, 27072).

Угольные эфиры гликолей, содержащих ⩾ 4 атомов С и одноатомных спиртов или фенолов или *бис*-хлоругольные эфиры гликолей, нагревают при 150—300° с аминоспиртами, имеющими по крайней мере 1 подвижный атом Н у атома N. Углеродный остаток гликоля может содержать гетероатомы, гетерогруппы или различные заместители в углеродной цепи. Напр., 35,8 вес. ч. гексаметилен-1,6-дифенилкарбоната и 11,9 вес. ч. 6 аминогексанола нагревают 5 час. при 150—160° и отгоняют выделившийся фенол в вакууме при максим. т-ре 220°/15 *мм*. Далее т-ру реакционной смеси поднимают в течение 3 час. до 240° и выдерживают в течение 4 час. при 240—245°/15 *мм*. Получают слабоокрашенный полимер, пригодный для изготовления пленок и формованных изделий. А. Казакова

59327 П. Способ получения растворимых, преимущественно высокомолекулярных полиизоцианатов, способных к дальнейшим реакциям. Бунге, Байер (Verfahren zur Herstellung von löslichen, vorzugsweise höhermolekularen und zur weiteren Umsetzung befähigten Polyisocyanaten. Bunge Wilhelm, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953012, 22.11.56

Многоатомные спирты, многоатомные аминоспирты с третичным атомом N или их смеси обрабатывают таким кол-вом диизоцианата, что на каждую OH-группу приходится > 1, но < 2 NCO-групп. Полученные продукты не содержат низкомолекулярных изоцианатов и являются физиологически безвредными. Напр., р-р 174 вес. ч. толуилендиизоцианата в 58 вес. ч. этилацетата обрабатывают в течение 10 час. при 50° р-ром 79 вес. ч. 1,3-бутиленгликоля в 26 вес. ч. этилацетата (отношение OH- : NCO-групп = 1 : 1,14). Получают высоковязкий при ~ 20° светло-желтый р-р, содержащий 4,2% NCO-групп (в расчете на растворенное в-во) и не имеющий в своем составе свободного толуилендиизоцианата. При р-ции этих в-в с полиэфирами, содержащими OH-группы, получают высокомолекулярные соединения, применяемые в качестве клеев, лаков и пластмасс. М. Альбам

59328 П. Способ получения высокомолекулярных полиизоцианатов. Виндемут, Бунге (Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Polyisocyanaten. Windemuth Erwin, Bunge Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951168, 25.10.56

Мономерный органич. полиизоцианат, содержащий NCO-группы, связанные с ароматич. ядром, или хотя бы одну NCO-группу в ароматич. и одну — в циклоалифатич. радикале (напр., диизоцианаты ф-л $OCNC_6H_{10}C_6H_4NCO$, $OCNC_6H_{10}CH_2C_6H_4NCO$, тетрагидронафтилен-1,5-диизоцианат или 1-хлорбензол-2,4-диизоцианат), полимеризуют при повышенной т-ре самостоятельно или в смеси с монофункциональным ароматич. изоцианатом в присутствии небольших кол-в сильноосновных третичных, особенно алифатич. аминов, также в присутствии в-в, являющихся р-рителями для мономера, но не растворяющих продукты р-ции. Полимеры применяют для получения клеев, лаков, пластмасс и пенопластов. Напр., 50 вес. ч. *n*-фенилендиизоцианата и 0,5 вес. ч. третичного амина, полученного при р-ции 1 моля N-метилдиэтаноламина и 2 молей фенилизоцианата, нагревают 6 час. при 140°. Продукт р-ции не растворим в органич. р-рителях, напр. в ацетоне, CH_2Cl_2 или этилацетате, и содержит свободные NCO-группы. М. Альбам

59329 П. Подложка для отливки пленок из линейных поликонденсатов. Тиниус (Gießunterlage für die Herstellung von Filmen aus Linearpolykondensaten. Thinius Kurt). Пат. ГДР 154, 18.06.56

Подложка для отливки пленок из полиамидов, смешанных полиамидов или полиуретанов состоит из триацетата целлюлозы или смеси нитро- и триацетата целлюлозы. Напр., 20%-ный р-р смешанного полиамида из гексаметилендиамина, адипиновой к-ты и капролактама (60 : 40) в смеси 80%-ного спирта и этиленхлоргидрина (15—30% от спирта) отливают на пленку из триацетата целлюлозы. Получают прозрачную блестящую пленку полиамида с разрывной прочностью 3,5 *кГ/мм*² и удлинением 900%. М. Альбам

59330 П. Эпоксизамещенные эфиры кремневой кислоты и их получение. Мартин (Epoxy-substituted esters of silicon acids and their preparation. Martin Robert W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2730532, 10.01.56

Эпоксизамещенные кремнийорганич. соединения имеют ф-лу Y_3SiOX, где X — эпоксиалкил с 3—12 атомами С и Y — алкил, алкенил, циклоалкенил, алкокси-, алкенилокси- или циклоалкенилоксигруппа, содержащие 1—8 атомов С, арил, алкарил, аралкил, арилокси-, алкарилокси или аралкоксигруппа, содержащие 6—12 атомов С и ⩽ 1 ароматич. ядра, или группа — OX. Эпоксидная группа в радикале X может находиться на конце цепи, удаленном от атома Si. Указанные соединения получают при р-ции эпоксиалканола с соответствующим алкилгалогенсиланом в присутствии акцептора HCl (амина) при т-ре < 30°. Напр., 22,2 ч. глицидола (I) и 32 ч. триэтиламина (II) растворяют в 150 ч. толуола (III), охлаждают до 0°—10° и вводят по каплям 37,85 ч. дифенилдихлорсилана. Выпавший солянокислый II отфильтровывают, отгоняют р-ритель и перегоняют. Ди-(2,3-эпоксипропокси)-дифенилсилан собирают при 197—205°, $n = 1,5570$. Аналогично получают 2,3-эпоксипропокситрибутилсилан (из 37 ч. I и 62 ч. трибутилхлорсилане в среде 60 ч. II и 250 ч. III; после отгонки р-рителя остаток не перегоняют), ди-(2,3-эпоксипропокси)-дифеноксисилан (из 37 ч. I и 65 ч. дифеноксидихлорсилана в среде 60 ч. II и 250 ч. III), ди-(3,4-эпоксибутокси)-дигексилсилан (из 42 ч. 3,4-эпоксибутанола, 60 ч. дигексилдихлорсилана в среде 60 ч. II и 250 ч. III) и ди-(2,3-эпоксипропокси)-диметилсилан. Указанные в-ва образуют твердые полимеры при нагревании с аминами и смешанные полимеры при нагревании с низкомолекулярными эпоксидными смолами. Мономерные соединения совмещаются с поливинилхлоридом и могут быть использованы для стабилизации последнего. А. Жданов

59331 П. Способ получения смол или маслянистых веществ. Хёсс, Бострём (Verfahren zur Herstellung von öl-oder harzartigen Stoffen. Höss Erwin, Boström Siegfried) [Englebert & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953014, 22.11.56

Отходы высокополимерных в-в, напр. старую резину или синтетич. смолы, подвергают термич. разложению; полученные продукты разложения обрабатывают избытком малеиновой к-ты, ее гомологами и(или) их ангидридами при обыкновенном или повышенном давлении в присутствии инертных в-в (напр., углеводородов — бензина или бензола) при 0°—200°, лучше при 100—140°. Полученные продукты присоединения (до или после отделения непрореагировавшей части) этерифицируют, превращают в амиды или конденсируют. Избыток к-ты после р-ции удаляют осаждением с помощью легко удаляемых осадителей: низкокипящих бензинов или хлорированных углеводородов, напр. CH_2Cl_2. В качестве исходных в-в применяют низкокипящие фракции продуктов разложения, преимущественно с т. кип

~150°/10 *мм*, для увеличения выхода низкокипящих фракций высококипящие фракции дополнительно подвергают крекингу. Полученные продукты применяют в качестве пластификаторов или искусств. смол. Напр., 100 ч. масла с т. кип. 160—200°, полученного при термич. разложении резины, обрабатывают равным кол-вом малеиновой к-ты при перемешивании и постепенно повышают т-ру > 100°. При 125° начинается бурная р-ция и, спустя 30 мин., начинается отгонка выделяющейся при образовании ангидрида воды, и т-ру повышают до 140°. При появлении желтого окрашивания смесь охлаждают, добавляют при перемешивании 300—400 ч. легкокипящего бензина или CH_2Cl_2, дают отстояться, отфильтровывают выпавший малеиновый ангидрид (20 ч.) и осторожно отгоняют осадитель. Оставшийся продукт этерифицируют этиловым спиртом при нагревании в присутствии небольшого кол-ва $SOCl_2$, после чего осторожно отгоняют сначала спирт, а затем непрореагировавшие в-ва (моноолефины, насыщ. и ароматич. углеводороды, ~30 ч.). Этиловый эфир продуктов присоединения выделяют перегонкой под вакуумом при 180—240°/10 *мм*. Получают светлое густое масло (выход 90—100% от веса исходного продукта), применяемое в качестве пластификатора, напр., для нитроцеллюлозы.
М. Альбам

59332 П. Способ получения пластических масс, растворов или паст из вторичного ацетата целлюлозы. Тиниус (Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, Lösungen oder Pasten aus sekundärem Celluloseacetat. Ttinius Kurt). Пат. ГДР 152, 11.06.56

Легколетучие агенты набухания или нерастворяющие вторичный ацетат целлюлозы (I) в-ва, особенно алифатич. хлорированные углеводороды, смешивают с нерастворяющим **I** труднолетучим тетрагидронафтилкарбинолом (II) (1- или 2-оксиметил-5,6,7,8-тетрагидронафталином); полученная смесь способна пептизировать I. Напр., при смешении 5 *г* **I** (содержание CH_3COOH 54%) и 95 *г* CH_2Cl_2 над набухшей I находится в р-ре 6% **I**. При прибавлении к этой смеси 1,25 *г* II через некоторое время происходит полное растворение **I**. Из этого р-ра получают при испарении р-рителя прозрачную пленку. М. Альбам

59333 П. Пластификаторы для высокополимеров. Василеску (Weichmachungsmittel für hochpolymere Stoffe. Vasilescu Virgiliu). Пат. ГДР 12831, 7.03.57

В качестве пластификаторов для высокополимеров, напр. для поливинилхлорида, применяют смешанные эфиры, полученные из двух- или многоосновных к-т (янтарной, адипиновой, метиладипиновой, себациновой, дигликолевой, тиодигликолевой, лимонной, фталевой, гексагидрофталевой, циклогександиуксусной к-т или их ангидридов и функциональных производных), одно- или многоядерных фенолов (фенола, хлорфенола, крезола, ксиленола, гваякола, пирокатехина, нафтола) и OH-содержащих соединений, напр. алифатич., аралифатич., циклоалифатич. и гетероциклич., также замещ. спиртов. Полученные пластификаторы отличаются высокой морозостойкостью, низкой летучестью и хорошими электроизоляционными свойствами. Напр., смесь (в вес. ч.) 740 фталевого ангидрида и 730 технич. ксиленола (**I**, т. кип. 212—230°) нагревают 3 часа в автоклаве при 200° и перемешивании; полученный моноксиленоловый эфир фталевой к-ты (кислотное число 192) обрабатывают 700 вес. ч. смеси жирных спиртов с 6—9 атомами C в присутствии 900 вес. ч. **I** (для азеотропной отгонки воды) и нагревают смесь 6 час. при 250° (не повышая давления выше 5 *атм*); при этом вместе с **I** отгоняется реакционная вода. Остаток **I** и избыток спиртов удаляют под вакуумом, после чего смешанный эфир перегоняют при 217—258°/1,5 *мм*. Продукт (темно-желтая жидкость) практически не имеет запаха, имеет уд. сопротивление $3 \cdot 10^{10}$ *омсм*, т-ру застывания —58° и удельный вес 0,982 при 20°.
М. Альбам

59334 П. Растворитель для смол и клеев. Бернер (Produit dissolvant des gommes et des résines. Berner Charles). Швейц. пат. 318453, 28.02.57

Для очистки часовых камней от клея на основе отвержденных термореактивных смол, вместо HNO_3, применяют смывку, содержащую в своем составе 12—18% фенолята щел. металла (C_6H_5ONa), 2—4% каустич. соды, 15—20% смеси по крайней мере двух алифатич. спиртов (этилового, изопропилового или метилизобутилкарбинола) и воду. Напр., смывка содержит (в *кг*) фенолята Na 15,3, каустич. воды 3,0, 2-пропанола 7,67, метилизобутилкарбинола 7,48, этилового спирта технич. 1,9. Воду добавляют в кол-ве, необходимом для доведения общего объема до 100 *л*.
Н. Делазари

59335 П. Монометокситрибутилстаннан для стабилизации поливинилхлоридных смол. Мак (Tri-butyl-tin-mono-methoxide and polyvinyl chloride resin stabilized therewith. Mack Gerry P.) [Carlisle Chemical Works, Inc.]. Пат. США 2745820, 15.05.56

Для стабилизации поливинилхлорида и аналогичных полимеров применяют оловоорганич. соединения ф-лы $(C_4H_9)_3SnOR$ (R — алкил) в кол-ве 0,5—5% от композиции. Напр., 100 *г* трибутилхлорстаннана растворяют в 125 *мл* абс. метанола, добавляют 17,8 *г* метилата натрия в 100 *мл* метанола при 0°, перемешивают 2 часа при 10—20° до нейтр. р-ции, соль отфильтровывают и отгоняют спирт при пониженном давлении. В остатке получают метокситрибутилстаннан — прозрачную жидкость с т. кип. 138—139°/5 *мм* и *n* 1,4801. 0,6 *г* метокситрибутилстаннана растворяют в 38,5 *г* ди-2-этилгексилфталата, смешивают с 61,5 *г* сополимера винилхлорида с винилацетатом (95 : 5) и смесь раскатывают в пленку при 155°. Образцы пленки размером 212 × 212 *мм* и толщиной 1,5 *мм* выдерживают 30 мин. при 175°; при этом пленка не изменяет цвета и не мутнеет. В аналогичных условиях пленка без стабилизатора становится темно-коричневой. В качестве стабилизатора можно также применять трибутил-*трет*-бутоксистаннан (т. кип. 96—97°/1,2 *мм*) и триэтилэтоксистаннан (т. кип. 190—192°).
В. Сергеев

59336 П. Слоистые пластики на основе стеклянных тканей. Руш (Laminated glass fabric. Rusch Adolphe) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2743207, 24.04.56

Стеклоткань или стекломаты, пропитанные р-ром полистирола в органич. р-рителе, укладывают на проволочную сетку; после испарения р-рителя получается жесткий лист с шероховатой поверхностью с одной стороны. Этот лист укладывают на плиту пресса, накладывают на него один или несколько слоев стеклоткани или стекломатов, пропитанных полиэфирной смолой, и прессуют при давл. 0,14—35 *кг/см*^{2} и 100° в течение 45 мин.; после чего повышают давление до 38,5—70 *кг/см*^{2} и выдерживают 3—10 мин. при 70—100°. Р-рителем для полистирола является метилэтилкетон или ацетон; полистирол можно также применять в виде водн. дисперсии или р-ра в мономере (конц-ия 30—35%). Нагревание можно производить при помощи ИК-ламп, обеспечивающих т-ру 93—121° на расстоянии 150 *мм*. Полистирол придает стеклопластику высокую хим. устойчивость, а полиэфирная смола — большую прочность на удар. Описанным способом можно изготовлять фотографич.

кюветы, сосуды для аккумуляторных батарей, резервуары для хим. агрессивных материалов и т. п.

С. Иофе

59337 П. Способ формования слоистых пластиков. Морали (Procédé de moulage de matières stratifiées. Moraly Paul). Франц. пат. 1107842, 5.01.56

Для формования изделий изготовляют необходимое число форм отдельных частей изделия для того, чтобы избежать обратной конусности, получают на этих формах отдельные части изделия обычными методами, собирают и закрепляют их на монтажной раме или каркасе, наносят изнутри слой термопластичной или термореактивной смолы, укладывают на внутреннюю поверхность изделия арматуру из неорганич. волокон или нитей, покрывают новым слоем смолы и отверждают смолу, получая цельное изделие из жестко скрепленных сборных частей. Арматура может также состоять из ряда слоев неорганич. переплетенных волокон или ткани. Цвет и внешний вид изделия могут быть изменены нанесением окрашенных или декоративных слоев на внешнюю поверхность изделия; окраску смолы в массе осуществляют введением красителя или пигмента. В. Пахомов

59338 П. Производство слоистых прозрачных изделий. Каземан (Manufacture of laminated transparent articles. Kasemann E.). Англ. пат. 723744, 9.02.55

Ориентированную гигроскопич. поляризующую пленку из полимера заклеивают между предохранительными пластинками из стекла или другого прозрачного негигроскопич. материала. Для склеивания служит оптически изотропная смесь природных смол (канадский бальзам, канифоль) и жидких в-в, напр., третичных этилениминов. Затвердевание клея происходит на холоду или при слабом нагревании. Подобным способом защищают пленки из поливинилового спирта; клей наносят на всю поверхность защитных пластин.

И. Зимаков

59339 П. Способ получения нитей из пластмассы. Гашо (Procédé pour l'obtention de fils en matière plastique. Gachot Jean). Франц. пат. 1116933, 14.05.56

Способ получения нитей из пластмассы, в особенности из политетрафторэтилена (I), состоит в том, что из блока пластмассы на токарном станке получают тонкую стружку, которую затем подвергают кардованию, чесанию и прядению, аналогично процессам переработки шерсти. Напр., цилиндр из I диам. 60 *мм* и длиной 100 *мм* обрабатывают на токарном станке, получая тонкую и однородную стружку. Полученную волокнистую массу расчесывают сначала на кардовой, затем на чесальной машине и прядут. Полученные нити пригодны для применения в электротехнике благодаря очень высоким изоляционным свойствам I. Если в процессе произ-ва нитей по указанному способу к тонкой стружке I добавляют волокна хлопка, шерсти и другие природные или искусств. волокна, их можно удалить обработкой нитей к-той, напр. HNO_3. В. Пахомов

59340 П. Способ и аппарат для производства гранул. Хельмбольд (Procédé pour la fabrication d'écailles de produits chimiques et appareil pour l'application dudit procédé. Helmbold Paul-Auguste). Франц. пат. 1125338, 29.10.56

Гранулы из расплавленного полимера (напр., из шеллака) получают при помощи аппарата в виде металлич. полого теплопроводного вращающегося барабана, нижняя часть которого погружена в бак, наполняемый расплавленным в-вом при помощи сифонной системы; на внешней поверхности барабана отлагается гладкая, ровная, тонкая пленка пастообразной консистенции, которую снимают после охлаждения при помощи ракли. Бак снабжен термостатирующим устройством для регулирования т-ры расплавленного в-ва, которая не должна значительно превышать т-ру плавления. Первая стадия охлаждения производится при помощи воды, находящейся внутри в нижней части барабана и охлаждающей образующуюся снаружи барабана пленку. После выхода из бака стенка барабана интенсивно охлаждается путем пульверизации воды, поступающей внутрь барабана через полую горизонтальную ось с отверстиями для распыления. Снятая пленка попадает в дезинтегратор, где измельчается на мелкие чешуйки. Преимуществами способа являются легкость регулирования толщины пленки путем изменения уровня в-ва в баке и легкость отслаивания пленки при двукратной системе охлаждения. Приведена схема устройства аппарата.

Б. Шемякин

59341 П. Способ и устройство для непрерывного охлаждения и формования термопластичных смол. Стобер (Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Kühlen und Formen von organischen, thermoplastischen Kunststoffen. Stober Kenneth Elmer) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 952662, 22.11.56

Нагретую до пластичного состояния ленту из термопластич. материала пропускают вокруг охлаждающего вала так, что лента охлаждается по всей ширине, но только в поверхностных слоях до т-ры, при которой она еще сохраняет пластич. свойства. Для прижатия ленты к охлаждающему валу по окружности последнего на определенном расстоянии расположены валики небольшого диаметра; проходя в зазоре между этими валиками и большим валом и прижимаясь к последнему, материал в процессе охлаждения приобретает определенную толщину, не превышающую 1,27 *см*. Охлаждающий вал может иметь кольцеобразные углубления и выступы, благодаря которым получается профилированная или гофрированная лента, напр., в виде параллельных полос, соединенных между собой тонкими участками; при разламывании полос в поперечном направлении получают гранулированный прессматериал. Через устройство можно также пропускать полотно из гибкого нетермопластич. материала (напр., ткань), которое, соприкасаясь с еще горячей лентой из термопластич. материала, проходит вместе с ней вокруг охлаждающего профилированного вала; получаемые изделия (стержни, гофрированные панели, желоба) применяют в строительстве мебели, холодильников, автомашин. Приведены схематич. чертежи устройств.

М. Альбам

59342 П. Способ непрерывного получения и обработки плоских изделий из пластмасс. Винанд (Verfahren zur fortlaufenden Herstellung und Behandlung von vorzugsweise flächigem Werkstoff, insbesondere aus Kunststoffen bzw. mit Kunststoff gebundenen Werkstoffen. Wienand Michael) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 907217, 22.03.54

Способ отличается тем, что обрабатываемое изделие (пленка или слоистый материал) проходит между двумя двигающимися вместе с ним бесконечными металлич. лентами и в определенной зоне подвергается давлению под действием жидкой или газообразной среды, при необходимости нагретой до т-ры размягчения или отверждения материала. По окончании обработки изделие охлаждается под давлением или без него. Материал может передвигаться под постоянно действующим давлением или периодически подвергаться действию давления, а в промежутках продвигаться на определенную длину. Давление среды равно или выше возникающей при т-ре обрабо-

ки упругости паров в-в, содержащихся в обрабатываемом материале. С обеих сторон охватывающих изделие лент имеются полости, в которые подается нагревающая или охлаждающая среда. Обе полости по своему периметру снабжены уплотнением, прилегающим к ленте, и могут быть разделены на нагреваемые и охлаждаемые камеры, отделенные друг от друга перегородками, также прилегающими к ленте. Способ применяют для полировки, матировки или тиснения пленок или пластин из полимеров, напр. ацетата целлюлозы, целлулоида, а также фибры и подобных материалов. М. Альбам

59343 П. **Устройство для непрерывной обработки плоских материалов. Винанд** (Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur fortlaufenden Herstellung und Behandlung von flächigen Werkstoffen. Wienand Michael) [Dynamit-A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 947832, 23.08.56

Доп. к пат. ФРГ 907217 (см. пред. реф.). Обрабатываемый плоский материал непрерывно транспортируют с помощью металлич. ленты вокруг обогреваемого или охлаждаемого барабана и одновременно прижимают лентой к барабану; давление, оказываемое лентой на материал, создается не за счет натягивания ленты, а за счет расположенных со стороны ленты гидравлич. (или пневматич.) камер, оборудованных спец. уплотнениями в местах соприкосновения с лентой. Внутрь камер под давлением подают обогревающую или охлаждающую жидкость (воду) или газ. М. Альбам

59344 П. **Способ получения материалов из пластмасс, наполненных активированным углем или другими твердыми поверхностноактивными веществами. Линденмейер** (Verfahren zur Herstellung von mit Aktivkohle oder anderen festen oberflächenaktiven Stoffen imprägnierten Kunststoffträgerstoffen. Lindenmeyer Julius). Пат. ФРГ 953830, 6.12.56

Доп. к пат. ФРГ 946181 (РЖХим, 1958, 42052). Указанный материал получают по пат. ФРГ 946181, прибавляя активированный уголь или другое твердое поверхностноактивное в-во к приготовленному для формования р-ру (напр., к прядильному р-ру) или вводя его в изделие (пленку или нить) сразу после формования, пока изделие находится еще в незатвердевшем состоянии. Полученные пленки или волокно применяют, напр., для изготовления газозащитной одежды, фильтровальной ткани, фитилей, электропроводящих нитей и т. п. М. Альбам

59345 П. **Способ бесшовной обкладки металлических сосудов пленкообразующими синтетическими смолами. Бек** (Verfahren zum nahtlosen Auskleiden von Metallbehältern mit filmbildenden Kunststoffen. Beck Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955205, 27.12.56

Пленкообразующие термопластичные смолы (поливинилхлорид, полиэтилен, полиамиды) вводят, напр., с помощью шприцмашины с дутьевой головкой в нагретый выше т-ры размягчения смолы подлежащий обкладке металлич. сосуд (напр., консервную банку) и давлением газа подпрессовывают заготовку к стенкам сосуда, благодаря чему пленка прочно связывается со стенкой. Внутренняя стенка сосуда может быть предварительно загрунтована, напр., водн. дисперсией полиакрилатов. М. Альбам

59346 П. **Способ получения гальванированных клише из меди на основании из термопластичной пластмассы** (Verfahren zur Herstellung von mit thermoplastischem Kunststoff hinterlegten Galvanos aus Kupfer) [Heinrich Gries]. Пат. ФРГ 954426, 20.12.56

На пластинку из термопластич. пластмассы насыпают металлич. порошок и впрессовывают его с помощью горячей металлич. плиты так, чтобы образовалась гладкая поверхность. Клише с обратной стороны покрывают Sn, нагревают до т-ры плавления Sn, накладывают луженой стороной на нагретую пластмассовую пластинку и прессуют до охлаждения. М. Альбам

59347 П. **Способ получения пенопластов из полиэфиров и изоцианатов. Фрейтаг, Хольтшмидт, Брохҳаген, Барт** (Verfahren zur Herstellung von Schaumkörpern auf Polyester-Isocyanatbasis. Freytag Helmut, Holtschmidt Hans, Brochhagen Franzkarl, Barth Herbert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953561, 6.12.56

В качестве вспенивающих агентов наряду с диизоцианатами, выделяющими CO_2, применяют мономерные метилольные производные, выделяющие при т-ре $\sim 150°$ газообразный CH_2O, или параформальдегид, что позволяет сократить дозировку изоцианатов. Напр., в смесь (в вес. ч.) 80 полиэфира из фталевой, адипиновой к-т и гексантриола, 20 полиэфира из адипиновой к-ты, 1,3-бутиленгликоля и гексантриола и 10 кремнистого мела вводят при 50° 6 вес. ч. диметилолтиомочевины и 1 вес. ч. эфира адипиновой к-ты и диэтилэтаноламина; смесь охлаждают, добавляют 45 вес. ч. толуилендиизоцианата и получают твердый пенопласт с об. в. 90 *кг/м*^{3}. Для получения пенопласта с таким же об. весом при добавлении воды необходимо вводить 50 вес. ч. толуилендиизоцианата. М. Альбам

59348 П. **Способ получения пористых формованных изделий из термопластичных синтетических смол. Щастный** (Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen. Stastny Fritz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 953835, 6.12.56

Доп. к пат. ФРГ 941389 (РЖХим, 1957, 62121). Способ отличается тем, что для изготовления изделий применяют гранулированную неполностью вспененную смолу, еще содержащую нерастворяющие или вызывающие набухание жидкости с т-рой кипения ниже т-ры размягчения смолы. Гранулы частично вспененной смолы помещают в газопроницаемую форму, где при нагревании происходит их вспенивание и спекание. Напр., смесь (в ч.) 1000 воды, 2,5 поливинилпирролидона, 500 стирола, 12,5 перекиси бензоила и 40 петр. эф. (т. кип. 52—57°) нагревают 60 час. с перемешиванием в автоклаве при 50°; получают гранулы полимера диам. 1—2 *мм*. Полимер помещают на 6 мин. в воду с т-рой 90° (при этом происходит увеличение объема на $\sim 300°$) и получают пористые гранулы с насыпным весом 65 *г/л*. Этими гранулами полностью заполняют плоскую форму (высота 5 *см*), закрывают ее и помещают на 10 мин. в атмосферу водяного пара с т-рой 120°. Получают сплошную прочную пластину с объемным весом 0,065, применяемую, напр., для тепло- или звукоизоляции, для настила полов и т. п. М. Альбам

59349 П. **Способ получения смол. Сир** (Verfahren zur Herstellung harzartiger Reaktionsprodukte. Sear Derek William) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Пат. ФРГ 953918, 6.12.56

Каучукоподобный сополимер, содержащий карбонильные группы, обрабатывают многоатомным фенолом и низшим алифатич. кетоном в присутствии катализатора. Р-цию проводят в среде, не содержащей воды, напр., в р-ре низшего алифатич. кетона. Полученные продукты применяют в качестве клея для пластмасс и бутадиенстирольных каучуков. Напр., 13,35 *г* сополимера бутадиена и метилизопропенилкетона (70 : 30) растворяют в 250 *мл* бензола, добав-

льют 7,4 *г* ацетона, 14 *г* резорцина, пропускают сухой HCl-газ в течение 1 часа, после чего отгоняют HCl и бензол. Остаток промывают, высушивают, вальцуют на горячих вальцах и получают вязкий и эластичный в горячем состоянии, твердый и хрупкий в холодном состоянии продукт; он растворим в этилацетате в любых отношениях. М. Альбам

59350 П. **Способ получения сухих склеивающих пленок из термореактивных смол без подложки. Едличка** (Verfahren zur Herstellung trockener, trägerloser Klebfolien aus wärmehärtbaren Kunstharzen. Jedlicka Helmut). Пат. ФРГ 954446, 20.12.56

К фенол- и(или) мочевиноформальдегидным, меламиновым, резорциновым, силоксановым, эпоксидным, полиуретановым и другим смолам, которые могут содержать отвердители, добавляют ~5—40 вес.% полиэтилена, после чего смесь развальцовывают на горячих вальцах. Получают гибкие, тонкие пленки, пригодные, в зависимости от типа смолы, для склеивания металлов, дерева, пластмасс, стекла и керамики. М. Альбам

59351 П. **Многослойные листовые материалы** (Composite assemblies adapted for use in reinforcing portions of sheet material and for use in bonding portions of sheet material together) [B. B. Chemical Co., Ltd]. Англ. пат. 727844, 6.04.55

Многослойный листовой материал для наложения заплат или склейки пластич. листовых материалов (гибких виниловых листов) состоит из тонкого гибкого листового пластика с прочно приклеенной к нему тонкой пленкой нелипкого, активируемого клея на основе сополимера бутадиена и акрилонитрила, содержащего необходимые добавки, и относительно жесткого защитного и несущего слоя, который может быть содран с клеевой пленки. Тонкий гибкий лист может состоять из поливинилхлорида или сополимера винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом и пластификатора сложно-эфирного типа (трикрезилфосфат, дибутил-, диоктил- или ди-2-этилгексилфталат). В качестве добавки к клею служит сополимер винилхлорида и винилацетата, хлоркаучук или их смесь. Клей, который может содержать пластификатор (ди-2-этилгексилфталат), наносят на несущий слой из р-ра в органич. р-рителе (смесь толуола и метилизобутилкетона), а тонкий слой пластика накладывают на клеевой слой по испарении р-рителя. Несущий слой может состоять из бумаги, покрытой полиэтиленом; его разматывают с рулона, поливают р-ром клея и сушат в тоннельной сушилке; лист пластика смачивают р-рителем, пропуская над фитилем, опущенным в р-ритель, и накатывают на покрытый клеем несущий лист; при этом клеевой слой прочно соединяется с листом пластика, но может быть содран с несущего слоя. Вместо непрерывного слоя гибкого пластика на клеевой слой могут быть нанесены разноцветные куски такого пластика, прилегающие друг к другу. В момент применения защитный слой бумаги сдирают с покрытого клеем винилового листового материала, активируют клей р-рителем или нагреванием (напр., обычным утюгом) и прижимают к порванному листу, нуждающемуся в починке, или к сложенным в стык двум кускам материала. В. Пахомов

59352 П. **Способ получения нелипких формованных герметиков. Хейль** (Verfahren zur Herstellung nichtklebender geformter Abdichtungsmassen. Heil August) [Odenwald-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953188, 29.11.56

Герметики на основе пластичных полимеров (полиизобутилена), а также замазки или шпаклевки на основе олифы формуют в виде лент, шнуров и т. п., непосредственно после формования закатывают в редкую ткань (напр., марлю). Упакованные таким образом герметики можно далее упаковывать без применения прокладочных материалов. М. Альбам

59353 П. **Способ получения искусственных материалов электротехнического назначения. Вейгель** (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen für elektrotechnische Zwecke. Weigel Fritz) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 967246, 24.10.57

Продукты р-ции поливинилового спирта с альдегидами (напр., поливинилформаль) обрабатывают ароматич. эфирами ортокремневой к-ты, напр. фениловым, крезиловым или галогенированным фениловым эфиром ортокремневой к-ты. Напр., 600 *г* поливинилформаля растворяют в 600 *г* циклогексанона, добавляют 40%-ный р-р крезилсиликата в циклогексаноне и полученную смесь используют для эмалирования проводов, пропитки обмоток и т. п. по обычной схеме. Модифицированные арилсиликатами поливинилацеталевые смолы имеют более высокую теплостойкость и лучшую эластичность в сравнении с немодифицированными. А. Жданов

59354 П. **Изготовление тепло- и звукоизоляционного материала** (Matériau composite thermiquement et acoustiquement isolant et son procédé de fabrication) [Soc. d'Application des Plastiques Armés]. Франц. пат. 1113551, 30.03.56

Звуко- и теплоизолирующий многослойный материал состоит из слоя сот из бумаги, пропитанной синтетич. смолой, помещенного между двумя слоями полиэфирной смолы, армированной стеклянной тканью. Для изготовления материала внутреннюю поверхность формы покрывают слоем термореактивной смолы, полимеризуют ее, покрывают одним или несколькими слоями стеклянной ткани толщиной 0,35 *мм*, пропитанной полиэфирной смолой, накладывают на нее сотовый лист толщиной 9 *мм*, который далее покрывают пропитанной стеклянной тканью. Сборку полимеризуют при давл. 200—250 $г/см^2$ в специ печи, предпочтительно при нагревании ИК-лучами. Внешний слой смолы может содержать пигменты. Материал применяют для изготовления деталей автомобильных кузовов. Ю. Васильев

59355 П. **Улучшенный способ изготовления пластической массы** (Perfectionnements à la mise en oeuvre de mathières plastiques.) [Roland Wucher]. Франц. пат. 1128105, 2.01.57

Способ заключается в том, что пластич. массу до введения в форму подвергают одновременно нагреванию и непрерывному перемешиванию, что устраняет перегрев и увеличивает текучесть массы. Для перемешивания пластич. массу пропускают через червячный пресс; на конце червяка установлен диффузор с узкими каналами, а выходное отверстие цилиндра снабжено обтюратором. Пластич. масса, находящаяся в камере между обтюратором и диффузором, вдавливается в форму под действием продольного перемешивания червяка по отношению к цилиндру. После заполнения формы головка червяка упирается в обтюратор и перекрывает литник. Продольное перемещение червяка регулируется автоматич. комбинированным пускателем в зависимости от заполнения и опорожнения камеры. Н. Делазари

59356 П. **Способ смешения термопластов с модифицирующими добавками. Стобер** (Förfarande för blandning av termoplaster med modifieringsmedel. Stober K. E.) [The Dow Chemical Co.]. Шведск. пат. 153039, 10.01.56

Способ непрерывного и равномерного выдавливания расплавленного термопласта (полистирола) отличается тем, что приготовляют один или несколь

концентратов термопласта, содержащих одну или несколько модифицирующих добавок, подают концентрат с постоянной скоростью в червячный пресс, выдавливают с той же скоростью в бо́льший червячный пресс, где смешивают с нужным кол-вом расплавленного термопласта. Смесь выходит из большого червячного пресса в виде тонкой ленты, которая проходит через ВЧ-поле; изменение электрич. емкости вследствие колебаний состава выдавливаемой массы автоматически меняет скорость выдавливания из большого червячного пресса. Этим достигается постоянство состава модифицированного термопласта при почти постоянной скорости выдавливания. По меньшей мере один концентрат является смесью полистирола с красителем; концентрат может содержать в 20—50 раз больше модифицирующей добавки, чем конечный продукт. В. Пахомов

59357 П. **Способ получения печатных красок, устойчивых при термической сварке пластмасс. Рюле** (Verfahren zur Herstellung von thermisch verschweißbaren Druckfarben für den Siebdruck und Hochdruck. Rühle Siegfried). Пат. ГДР 12963, 25.03.57

Неорганические или органич. красители, устойчивые при 160—170°, затирают с наполнителями и связующими в-вами, состоящими из р-ров синтетич. смол в медленно испаряющихся р-рителях, напр. в циклогексаноне, метилциклегексаноне и бензиловом спирте. Краски применяют для печатания сложных рисунков на прозрачных пленках из пластмасс, которые можно приваривать на поверхность пластмассовых изделий. Напр. 15 ч. сополимера винилхлорида и винилацетата растворяют в 20 ч. циклогексанона и 65 ч. бензилового спирта при 130°. 20 ч. синего фталоцианинового пигмента и 90 ч. $BaSO_4$ смешивают со 140 ч. полученного р-ра и тщательно затирают на краскотерке. Получают синюю печатную краску для поливинилхлорида. М. Альбам

См. также: раздел Химия высокомолекулярных веществ и рефераты: Общие вопросы 58254, 58255. Сырье 58331, 58336, 58360, 58367, 58631. Методы анализа 57242, 57243, 59402. Полимеризац. смолы 58817, 59431, 59647. Фенолформальд. смолы 57301, 58550. Карбамидные смолы 59651, 59652. Полиэфиры 57819. Полиорганосилоксаны 58197, 58256. Пластификаторы, 58367, 58372. Стабилизаторы 58348. Наполнители 59469. Ионообменные смолы 56932, 58021, 58566. Клеи 57819, 58837. Склеивание твердых волокнистых плит с массивной древесиной 59571. Определение запыленности воздуха поливинилхлоридной смолой 57891

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

59358. **Льняное и соевое масла. Клоб** (Outlook for linseed and soybean oil. Klobe Arthur H.), Amer. Paint J., 1957, 42, № 8A, 37 (англ.)

Приведены данные о произ-ве и потреблении льняного (I) и соевого (II) масел в США в 1957 г. Отмечается тенденция к увеличению дефицита I и наличие значительного избытка II. Обсуждается возможность ввоза I из Аргентины и Канады. М. Баркова

59359. **Общая методика исследований в области красок. Фуллер** (General method in paint development. Fuller Wayne R.), Amer. Paint J., 1957, 41, № 52, 74, 76—77, 80, 82—83, 86, 88—89, 92, 94 (англ.)

Общие вопросы организации н.-и. работ, система и основные принципы при разработке и испытании лакокрасочных составов и рецептур. Отмечается, что за последние годы общепризнанное значение получил метод статистич. анализа на основе эксперим. данных. Б. Шемякин

59360. **Бензойная кислота и бензоаты. Слёйс** (Benzoic acid and the benzoates. Sluis K. J. H. van), Chem. Prod., 1957, 20, № 6, 237—239 (англ.)

Бензойная к-та находит значительное применение в произ-ве смол, пигментов, лаков, красок, эмалей и красителей. Бензоат натрия применяют в составах, замедляющих развитие коррозии. Библ. 54 назв.

Начало см. РЖХим, 1957, 75354. Б. Шемякин

59361. **Факторы, влияющие на внешний вид лакового покрытия. Феллер** (Factors affecting the appearance of picture varnish. Feller Robert L.), Science, 1957, 125, № 3258, 1143—1144 (англ.)

Блеск покрытий из спиртового лака связан с показателем преломления (ПП) смолы и вязкостью ее р-ра. Изменения ПП в пределах 1,43—1,54 играют второстепенную роль при определении внешнего вида покрытия и бо́льшее значение имеет вязкость р-ра. Лаки, получаемые на основе высоковязких смол, склонны образовывать покрытия с меньшим блеском, чем более жидкие лаки. Библ. 10 назв. Б. Шемякин

59362. **Новые виды покрытий с точки зрения химика. Фолен, Хорнинг, Уибер** (A chemist looks at newer coating. Fohlen G. M., Horning C. H., Weber S. A.), Canad. Paint and Varnish, 1957, 31, № 9, 34—37, 56—57 (англ.)

Краткий обзор по химии синтетич. смол (алкидных, полиуретановых и др.) и применению их в покрытиях. Библ. 8 назв. В. Мискинянц

59363. **Антикоррозионные грунтовки и лаки на синтетических смолах. Рольфс** (Rustbeskyttende grundfarver og lakker på syntetisk basis. Rohlfs A.), Maskin-ind., 1957, 8, № 23, 890—891 (датск.)

59364. **Смолы для промышленных покрытий. Бернетт** (The ADM kaleidoscope. Is an industrial finishing inventory cluttering your resin cupboard? Burnett F. J.), Paint, Oil and Chem. Rev., 1957, 120, № 22, 19—21 (англ.)

Фирменный (ADM-Co.) проспект выпускаемых смол для промышленных покрытий 20 сортов с краткой характеристикой общих свойств и применения. Б. Шемякин

59365. **Алкидные смолы в лакокрасочной промышленности. Пьянтанида** (Le resine alchidiche nell'industria delle vernici. Piantanida Cesare), Ind. vernice, 1957, 11, № 11, 297—301 (итал.)

59366. **Достижения в области алкидных смол. Джеймс** (Alkyd advances. James D. M.), Paint Manufact., 1957, 27, № 11, 401—403, 415 (англ.)

Краткий обзор типов смол и новых видов сырья (изофталевая к-та, триметилолэтан и триметилолпропан). Библ. 14 назв. Б. Шемякин

59367. **Возрастающее значение полиуретановых смол в лакокрасочной промышленности. Брашуэлл** (Polyurethanes-another challenge to the paint maker. Brushwell William), Amer. Paint J., 1957, 41, № 30, 111, 114, 116, 118, 120, 122, 124; № 44, 107, 110, 112—113, 116, 118, 120, 122—123, 126 (англ.)

Приведены известные сведения о смолах.

Обзор процессов получения, свойств и применения полиуретановых покрытий. Б. Шемякин

59368. **Эпоксидные лаки для проводов большого диаметра. Ганзлик, Ганзлик, Млезива** (Epoxydové laky na elektrické vodiče s velkými průměry. Hanzlík Vladimír, Hanzlík Miroslav, Mleziva Josef), Chem. průmysl, 1957, 7, № 12, 673—678 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разработаны электроизоляционные лаки (горячей сушки) для проводов (с диам. > 0,8 *мм*) на основе низкомолекулярной эпоксидной смолы (типа Р40), модифицированной бутанолом меламиноформальдегидной смолы (типа мельформ 40) и кислого отвердителя. В качестве отвердителя применяли кислые эфиры гли-

коля или глицерина и различных 2-основных органич. к-т (от щавелевой до себациновой, малеиновой и фталевой). М. С.

59369. **Технические проблемы при применении лаковых эпоксидных смол. Хирши** (Anwendungstechnische Probleme bei der Verwendung von Epoxy-Lackharzen. Hirschi Th.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 10, 318—327 (нем.; рез. франц.)

Общие сведения об эпоксидных смолах. Библ. 7 назв. Г. Цейтлин

59370. **Нитролаки. Кодзима** (Kojima Shuji), Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 1, 5—6 (японск.)

Общие сведения о составе и свойствах нитролаков. Кан Нам-гын

59371. **Спиртовые лаки. Хасимото,** Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 1, 2—4 (японск.)

Известные сведения о спиртовых лаках. Кан Нам-гын

59372. **Глянцевые эмульсионные краски. Флетчер, Мейн** (Gloss emulsion paints. Fletcher A. C., Mayne J. E. O.), Paint, Oil and Chem. Rev., 1957, 120, № 11, 8—12 (англ.)

Факторами, определяющими блеск пленок эмульсионных красок из синтетич. смол, являются размер частиц эмульсии, мол. вес смолы и т-ра сушки пленки. На степень блеска может также оказать влияние флокуляция пигмента под действием водн. фазы. С целью выяснения факторов, способствующих флоккуляции, с помощью микрофотографии изучали механизм высыхания эмульсионных пленок. Установлено, что пленки всегда сохраняют структуру исходной эмульсии, причем в пленке из непластифицированной эмульсии нет слитности и это приводит к шероховатости и недостаточному глянцу. Поэтому пластификация улучшает сплошность пленки и повышает ее глянец. Для получения красок с высоким глянцем первой стадией является приготовление эмульсии пластификатора при 20°, введение в нее TiO_2 и добавление к полученной пигментной пасте эмульсии. М. Ваньян

59373. **Антикоррозионное действие пигментов (Симпозиум).**— (Corrosion inhibiting by pigments. Symposium at Borough Polytechnic.—), Paint, Oil and Colour J., 1957, 132, № 3084, 1118—1120 (англ.)

Тезисы 4 докладов на конференции, состоявшейся 14 ноября 1957 г. в Англии. Рассмотрен механизм защитного действия металлич. Pb (в грунтовках и красках), металлич. Zn (в красках на основе органич. и неорганич. связующих), цинковых кронов, свинцового сурика и плюмбата Ca. В. Мискинянц

59374. **Прокаливание получаемой путем гидролиза TiO_2 рутильной формы. Латти** (Calcination of rutile-type titanium dioxide hydrolysates. Latty James E.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 2, 96—103 (англ.)

Изучали природу и размер частиц продукта гидролиза р-ра $Ti(SO_4)_2$, получавшегося из Ti-содержащих руд, и влияния на него процесса прокаливания. При гидролизе получался хлопьевидный продукт с диаметром частиц 0,1—0,8 μ в результате агрегирования мицелл кристаллич. структуры анатазной формы с размером частиц диам. 0,08—0,1 μ и толщиной 0,025 μ. Кристаллиты обнаруживали рост внутри мицелл при 600—700°, а при высоких т-рах они спекались до образования пигментных частиц рутильной формы. Присутствие небольшого кол-ва щелочи при прокаливании ускоряло рост кристаллов как при низких, так и при высоких т-рах и изменяло их форму из округленной на угловатую (игольчатую) форму. **Б. Шемякин**

59375. **Титановые пигменты.**— (Titanium pigments.—), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 10, 70—72 (англ.)

Сообщается о пуске в Квебеке (Канада) нового з-да по произ-ву титановых пигментов из местного сырья — титанового шлака. Кратко описан процесс произ-ва. Б. Шемякин

59376. **Титановые пигменты. Кордри** (The titanium pigments picture. Corddry Graham W.), Amer. Paint J., 1957, 4a, № 8-B, 35, 37 (англ.)

Краткая заметка о произ-ве и потреблении титановых пигментов. М. Баркова

59377. **Органические пигменты. Бансё, Фудзицуна** (Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan., 1956, 14, № 4, 89—94 (японск.)

Общие сведения об органич. пигментах и их применении. Кан Нам-гын

59378. **Обзор синтетических пигментных красителей. Часть I. От мовеина до азокрасного. Эрскин** (Review of synthetic pigment colors. Part I. From mauve to azo red. Erskine A. M.), Paint, Oil and Chem. Rev., 1957, 120, № 19 (англ.)

Краткая обзорная статья. Б. Шемякин

59379. **Отделочная краска для подошв на основе синтетических смол. Бруггер, Сечи** (Műanyagalapú talpfesték. Brugger Frigyes, Szécsi Marianne), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 3, 72—73 (венг.; рез. русск., нем.)

59380. *О жаростойких лакокрасочных покрытиях.* **Сакаи,** Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзе памфурито, 1957, № 41, 26—27 (японск.)

Исследовалась жаростойкость лакокрасочных материалов на основе различных смол при длительном нагревании. Хорошо выдержали нагревание в течение 50 час. лакокрасочные материалы на основе синтетич. смол — меламиновой и алкидной (выдерживались при 200—250°), эпоксидной (при 250—300°), силикон — алкидной (при 450—500°) и на основе бутилтитаната (при 500—600°). Краски, содержащие бутилтитанат, особенно пригодны для современных нефтеперегонных дистилляционных колонн и для поверхностей двигателя самолета. Состав этих красок (в %): а) грунт под жаростойкие краски — бутилтитанат 21, алюминиевая пудра 5, порошок слюды 2, р-р этилцеллюлозы (10%-ный) 2, уайт-спирит 23; б) верхний слой жаростойких красок — бутилтитанат 25, р-р этилцеллюлозы (10%-ный) 3, алюминиевая пудра 4, уайт-спирит 15. Бутилтитанат гидролизуется в атмосфере под действием влаги воздуха, затем при повышении т-ры t° выделяется TiO_2. Защитное действие жаростойкой краски, по-видимому, обусловливается тесной взаимосвязью алюминиевой пудры и TiO_2. Бутилтитанатные краски наносят кистью в 2 слоя или распылением 1 раз. Между слоями производится сушка 2 часа при ~ 20°, а затем горячая сушка при 400—500°. Кан Нам-гын

59381. **Краски из хлорированного каучука. Паркер** (Formulating paints with chlorinated rubber. Parker H. E.), Paint Manufact., 1957, 27, № 9, 333—335 (англ.)

Описаны сорта хлорированного каучука (аллопрен), вырабатываемые в Англии, и области их применения. В качестве пластификатора для хлоркаучуковых красок рекомендуется хлорированный парафиновый воск, в качестве р-рителя — полиметилбензолы. Приводятся рецептуры коррозионностойкой и огнестойкой красок на основе хлорированного каучука. Б. Дуброва

59382. **Перекисные числа льняного масла, продутого кислородом. Таневский, Бульчинская** (Liczby nadtlenkowe oleju lnianego dmuchanego. Taniewski M., Bulczyńska L.), Przem. chem., 1957, 13, № 5, 290—291 (польск.; рез. русск., англ.)

Установлено, что во время полимеризации льняного масла при продувке его кислородом оптимальная т-ра, при которой образуется наибольшее кол-во перекисей, равна 60°. Оптимальная т-ра, при которой происходит наиболее быстрое разложение перекисей, ко-

колеблется в пределах 80—100°. Льняное масло, продутое кислородом при низких т-рах (~60°), после нагревания до 200° имело низкие перекисные числа, равные перекисным числам льняного масла, продутого кислородом при более высоких т-рах. Гидроксильные числа не зависят от перекисных чисел и возрастают незначительно с ростом т-ры продувки льняного масла кислородом. М. Рейбах

59383. **Полимеризация касторового масла в тихом электрическом разряде. Готода,** Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 4, 177—183 (японск.; рез. англ.)

Изучалось действие тихого электрич. разряда (напряжение 11 000 *в*, частота 500 *гц*) на касторовое масло (I) при давл. 20 *мм* рт. ст. В процессе обработки определяли изменение показателей I (вязкости, показателя преломления, мол веса, йодного, гидроксильного и кислотного чисел), причем установлено, что преобладающей р-цией является полимеризация I, а процесс дегидратации, с образованием второй двойной связи, происходит в незначительной степени. Из полимеризованного I получали полиуретановые смолы при р-ции с 4,4-дифенилметандиизоцианатом, которые образовывали пленки с большей твердостью и прочностью на разрыв, чем пленки полимеризованного I. М. С.

59384. **Модификация камалового масла для лаков и красок. Оджха, Шарма, Аггарвал** (Modification of kamala seed oil for varnishes and paints. Ojha V. N., Sharma P. G., Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **A16**, № 5, 213—216 (англ.)

Камаловое масло, экстрагируемое из семян эфиром, этилацетатом или бензолом, очень быстро желатинирует (15 мин. в атмосфере азота при 20°) и поэтому не применимо для приготовления лаков и красок. Его смесь с льняным, полимеризованным льняным или дегидратированным касторовым маслами (добавка до 60%) имеет время желатинизации (ВЖ) ~1 часа при 200°, но образует мягкую пленку. Прибавление различных стабилизаторов не оказывает заметного влияния на ВЖ. Частичный алкоголиз камалового масла бутиловым или амиловым спиртом в присутствии хлористоводородной к-ты дает продукт с ВЖ 1—2 часа при 200°, более окрашенный, чем исходное масло, но сходный по многим свойствам с тунговым маслом. Б. Брейтман

59385. **Жирные амины для красок. Дю-Брау. Дыбальский** (Fatty amines for paints. DuBrow Paul, Dybalski Jack), Paint, Oil and Chem. Rev., 1957, **120**, № 21, 16—18 (англ.)

Применение в произ-ве масляных и водорастворимых красок получили катионоактивные производные жирных к-т — нормальные алифатич. амины (I), алкильные группы которых содержат 8—22 атомов С, получаемые через нитрилы жирных к-т. I стабильны в р-рах с низким значением pH и несовместимы с анионоактивными в-вами. I улучшают адгезию и противокоррозионные свойства покрытий по влажному и ржавому железу; неорганич. пигменты, обработанные I, также приобретают органофильные свойства. Диамины жирных к-т — сильные органич. основания, в пигментированных покрытиях проявляют более значительную катионную активность, чем соответствующие *перв*-амины, а также сокращают и улучшают процесс перетира и диспергирования пигментов и предотвращают их оседание в красках. Б. Шемякин

59386. **Временная защита от ржавчины. Этерен** (Vorübergehender Rostschutz. Oeteren K. A. von), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 26, 803—804 (нем.)

Перечислены способы временной защиты от ржавчины стальных частей из нелегированной стали и других металлов при хранении или транспортировке. В качестве защитных средств рекомендуются пластичные мазеобразные жирные продукты (высокоплавкие вазелин, воски, церезин, горный воск), жидкие смазочные масла (минер. масла, сплавленные с восками, ланолином), 25—35%-ные р-ры вазелина, восков, ланолина, лаковые противокоррозионные продукты в виде цапонлака, р-ров различных природных и искусств. смол, как, напр., канифоли, кумароновой смолы, плексигума, полистирола и др. Б. Шемякин

59387. **К изучению пластификаторов для нитроцеллюлозных лаков. Сообщение 36. Новые английские пластификаторы. Сообщение 37. Эфиры лимонной кислоты. Краус** (Zur Kenntnis der Weichmachungsmittel für Nitrocelluloselacke. 36. Mitt. Neue englische Weichmacher. 37. Mitt. Ester der Citronensäure. Kraus A.), Farbe und Lack, 1957, **63**, № 8, 394—395; № 10, 487—488 (нем.)

36. Описаны 4 пластификатора: диметилциклогексилфталат (I), трициклогексилцитрат (II), циклогексилпаратолуолсульфонамид и диизобутилтартрат. Все указанные пластификаторы совместимы с различными смолами и дают прозрачные лаковые пленки, на нитроцеллюлозные пленки оказывают слабое пластифицирующее действие. С I и II получают исключительно щелочестойкие нитроцеллюлозные пленки.

37. Исследованы пластификаторы — эфиры лимонной и ацетилированной лимонной к-т — «цитрофлексы» (триэтил-, трибутил-, три-2-этилгексил-, тринонил- и трициклогексилцитраты, ацетилтриэтил-, ацетилтрибутил-, ацетил-три-2-этилгексил- и ацетилтоинонилцитраты). Эфиры ацетилированной лимонной к-ты не растворяют нитроцеллюлозу. Большинство пластификаторов, особенно триэтилцитрат, обладают хорошими свойствами. Сообщение 35 см. РЖХим, 1958, 30871. Г. Цейтлин

59388. **Производство лакокрасочных растворителей из нефти. Хиксон** (Manufacture of paint and lacquer solvents from petroleum. Hixon F. E.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1957, **40**, № 11, 914—934, Discuss., 934 (англ.)

Обзор. В США из нефти получают 80% всего метанола, 80% этанола, 100% изопропанола, 52% бутанола, 84% ацетона, 36% бензола, 78% толуола и 90% ксилола. Библ. 10 назв. Б. Шемякин

59389. **Окраска кузовов автомашин. Ллойд** (Carbody painting. Lloyd D. H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, **40**, № 6, 433—452. Discuss., 452—455 (англ.)

Подробно описана современная технология окраски кузовов автомашин, рассмотрены возможные дефекты красочной пленки, их предупреждение, задачи и методы контроля процесса, применяемое оборудование. Библ. 12 назв. Б. Брейтман

59390. **О значении шлангов. Бич** (The hose is important too! Beach Warren), Organ. Finishing, 1957, **18**, № 4, 4—5 (англ.)

Высказаны соображения о более целесообразном использовании резиновых шлангов, применяемых при распылении лакокрасочных материалов для подачи воздуха и жидких составов. М. Ваньян

59391. **Возможности применения поливинилхлоридной краски в строительстве. Ямбор** (Niektoré možnosti využitia PVC-náteru v stavebníctve. Jambor Jaromír), Stavba, 1957, **4**, № 11, 325—328 (словацк.)

59392. **Новые материалы и их влияние на технику окраски. Кемпер** (Neue Werkstoffe und ihr Einfluß auf die Lackiertechnik. Kemper Heinz), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, **25**, № 12, 327—328 (нем.)

Краткий обзор свойств, областей и техники приме-

нения покрытий из эпоксисмол в сочетании с полиамидами. Н. Гарденин

59393. **Органические покрытия осветительной аппаратуры. Гаррис** (The organic finishing system at Curtis Lighting. Harris E. W.), Metal Proc. Manufact., 1957, 14, № 4, 46—47 (англ.)

Кратко описан технологич. процесс окраски осветительной аппаратуры с применением электростатич. распыления краски. Б. Брейтман

59394. **Статистический контроль качества органических покрытий. Уагнер** (Statistical quality control in organic finishing. Wagner Herman B.), Organic Finishing, 1957, 18, № 5, 4—7 (англ.)

Кратко обсуждаются основные положения метода статистич. контроля качества, определяющие некоторые области его применения в цехах органич. покрытий. Б. Шемякин

59395. **Контроль качества покрытий. Монтгомери** (How Inglis watches finish quality. Montgomery J. C.), Canad. Paint and Varnish, 1957, 31, № 9, 32—33, 45—47 (англ.)

Описан технологич. процесс окраски (применяются эпоксидная грунтовка и алкидные белые эмали), принятый на з-де, выпускающем стиральные и сушильные машины. Основные требования к покрытиям: стойкость к детергентам и горячей воде, хороший внешний вид. В. Мискинянц

59396. **Исследование некоторых дефектов лакокрасочных покрытий. Колман, Уэлс** (The investigation of some painting complaints. Coleman L. J., Wells H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 5, 365—376 (англ.)

Рассмотрено несколько типичных случаев: 1) шелушение и отслаивание краски на стальных изделиях при хранении на улице является результатом загрязнения грунтованной поверхности к-той перед нанесением покрытия; 2) появление пузырей на деревянных стенках и полу кузовов под действием солнечного света. Дефект наблюдается на твердых сортах дерева, вызывается обработкой дерева нафтенатом Cu (против гниения), который удерживает р-ритель, прорывающий пленку; 3) появление пузырей и образование ими кратеров при сушке покрытия на поверхности сосудов из легких марок стали при нанесении грунтовки с металлич. Zn. Объясняется это удержанием воздуха в неровностях, образуемых поверхностью грунтовки, и очень тонкой пленкой краски в высоких точках Zn-грунтовки; 4) шелушение краски на шасси экипажей — объясняется хранением на воздухе и недостаточной предварительной очисткой ржавчины и окалины. Б. Брейтман

59397. **Покрытия для внутренней отделки автомобилей. Герсон** (Coatings for automobile interiors. Gerson M. M.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 8, 37—39 (англ.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к указанным покрытиям (П). Для П, играющих и декоративную, и защитную роль, в качестве пленкообразующих используют в основном меламиновые или модифицированные мочевиной алкидные смолы. В качестве защитных П, внешний вид которых не играет роли, применяют асфальтовые лаки и эмали на основе модифицированных алкидных смол. Подробно описаны применяемые в США для тканей и искусств. кожи, используемых для обивки и внутренней отделки автомобилей, органич. П главным образом на основе виниловых смол. Потребление этих П в автомобилестроении США составило в 1956 г. 20 тыс. *т*, а в пересчете на виниловые смолы 1000 *т*. В. Мискинянц

59398. **Эпоксидные смолы для лакировки туб для паст. Данн** (Epoxy resins for lacquering collapsible tubes. Dunn P. A.), Chem. Prod., 1957, 2, № 11, 447—450 (англ.)

Обсуждаются свойства и промышленное применение для исключительно химстойких лаков эпоксидной смолы (I) сорта «аральдит 985 E». При толщине внутреннего покрытия алюминиевых туб 0,01 ± 0,003 мм пленка I имеет глубокий золотисто-желтый цвет. Покрытия очень гибки, с прекрасной адгезией, не имеют вкуса, запаха и не токсичны; наносятся обычно при помощи вальцов, но могут наноситься и распылением. Покрытия с лучшей химстойкостью получают на основе I типа «аральдит 961 A»; недавно начали экспериментально получать покрытия на сорте «аральдит 981-AB», быстро отверждающиеся при высоких т-рах. Б. Шемякин

59399. **Автоматизированная имитационная окраска «под дерево». Милановский** (Automated grain finishing. Milanowski S. M.), Organ. Finish., 1957, 18, № 8, 12—13 (англ.)

Описана конвейерная линия для быстрого нанесения покрытий на пустотелые двери из слоистых пластмасс. Окраску производят в 2 стадии: 1) распылением наносят грунт и сушат его; 2) через несколько часов на накаточной офсетной машине наносят имитационное покрытие «под дерево» быстросохнущими материалами, затем распылением наносят прозрачное покрытие на основе полиэфирных смол с высоким содержанием сухих в-в и подвергают покрытие горячей сушке. В. Мискинянц

59400. **Физико-химическая характеристика лаков. Альбертини** (Il controllo delle caratteristiche chimico-fisiche dei prodotti vernicianti. Albertini Elisa), Ind. vernice, 1957, 11, № 12, 319—325 (итал.)

59401. **Определение степени разбавления краски. Шрейбер** (To find out how much paint has been reduced. Schreiber Karl), Industr. Finish., 1957, 33, № 7, 64, 66, 68, 70 (англ.)

Приведены две таблицы (для ароматич. и алифатич. р-рителей), пользуясь которыми можно найти степень разбавления краски и кол-во разбавителя. В таблицах указаны вес галлона разведенной краски, вес галлона неразведенной краски и соответственная степень разведения. Первые две величины легко определить в лаборатории. Б. Брейтман

59402. **Анализ алкидных смол. Гулинский, Шмюллинг** (Die Analyse von Alkydharzen. Gulinsky E., Schmülling E.), Felle, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 10, 860—862 (нем.)

Описание методов качеств. и колич. анализа смол. Колич. определение фталевой и других дикарбоновых к-т, многоатомных спиртов, бензойной к-ты и стирола. Библ. 29 назв. Н. Гарденин

59403. **Изменение цвета мебельных покрытий. Лубек** (Discoloration of furniture finishes. Lubeck Donald G.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 3, 109—113. Discuss. 113—114 (англ.)

Изменение цвета происходит под влиянием многих факторов, напр. типа древесины, материалов для покрытий или в-в (напр., минер. масел), загрязняющих верхнее покрытие. Проведен ряд испытаний образцов. Описаны рекомендуемый способ и условия испытания на цветостойкость, заключающиеся в выдержке образцов на солнечном свету, или при УФ-облучении или при освещении от дуги угольных электродов. Б. Шемякин

59404. **Покрытия для нагревательных приборов. Сравнение эпоксидной краски и силикатной эмали. Миллар** (Finishes for heating appliances: epoxide paint and vitreous enamel compared. Millar N. S. C.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 6, 478—485. Discuss., 485—487 (англ.)

Сравнительные испытания силикатных эмалей

эпоксидных покрытий (особенно эпоксидной краски и композиции из эпикот 1007 (7 ч.) с бутилированной мочевиноформальдегидной смолой (3 ч.)), в условиях применения домашних нагревательных приборов (сосудов для варки, водяных нагревателей) показали нецелесообразность замены в этой области силикатных эмалей эпоксидными покрытиями. Последние имеют менее гладкую поверхность, несколько меньший блеск, меньшую механич. прочность, низкое сопротивление истиранию и царапанию, меньшую стойкость к действию тепла (начинают желтеть через 50 час. работы при 130—150°, в присутствии влаги — еще раньше, в то время как эмали не меняют цвет до 500°). Хим. стойкость эпоксидов не превышает стойкость эмали (за исключением действия сильных и горячих р-ров каустич. соды). Преимуществом эпоксидных покрытий является их более высокая адгезия и стойкость к откалыванию. Однако чем меньше толщина эмали, тем ее стойкость к откалыванию выше. Б. Брейтман

59405. О поведении красочных систем при действии УФ-лучей. Кронстейн (Behavior of paint systems under ultraviolet radiation. Kronstein Max), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 7, 25—32, 106 (англ.)

Изучалось влияние УФ-лучей на краски, изготовленные на трех типах связующих: пленкообразующем, взятом в виде р-ра, водн. эмульсиях пленкообразующего и этих же эмульсиях, модифицированных алкидными смолами. Пленкообразующими в-вами служили алкидные смолы и стиролобутадиеновый и поливинилацетатный латексы. С целью исключения возможности хим. изменений применяли исключительно белые пигменты (TiO_2) с добавкой различного кол-ва наполнителей. Краски испытывали в везерометре с угольной дуговой лампой. Влияние УФ-света на белые краски определяли изменением отражательной способности пленок до и после экспозиции и выражали в процентах изменения белизны. Для изучения чувствительности пленок к УФ-свету связующие были пигментированы укрывистым и неукрывистым пигментами в постоянном и различных соотношениях. Найдено, что пленки красок на основе стироло-бутадиеновой эмульсии вели себя аналогично пленкам красок на основе р-ров смол: действие УФ-света усиливалось со снижением кроющей способности краски, однако при изменении соотношения между укрывистым и неукрывистым пигментами влияние на пленки из эмульсии проявлялось значительно резче. Системы, изготовленные на модифицированных эмульсиях, при одном и том же соотношении между укрывистым и неукрывистым пигментами меньше подвергались действию УФ-лучей, чем немодифицированные. М. Ваньян

59406. Способы испытания антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Тамэхиро, Киндзоку, Metals, 1957, 27, № 9, 687—690 (японск.)

Общие сведения о способах испытания антикоррозионных лакокрасочных покрытий — определение механич. показателей покрытия, хим. стойкости и т. п. Библ. 18 назв. Кан Нам-гын

59407. Смывки для удаления лаков и красок. Оль (Abbeizmittel. Ohl F.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 20, 591—593 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматриваются разные типы смывок для удаления старых лакокрасочных покрытий. Рекомендуется применение метиленхлорида в смеси с другими р-рителями, напр. с 10% CH_3OH и летучими разбавителями; можно также добавлять ацетон, толуол или ксилол. Представляет интерес применение в определенном кол-ве труднолетучих р-рителей, напр., бензилового спирта, диацетонового спирта и др. Применяют также добавки в-в, которые можно рассматривать, как способствующие разрушению пленок, напр., фенолы, сырой анилин, этаноламины, HCOOH, лед. CH_3COOH или $ClCH_2COOH$ и др.; полезно добавлять к смывкам в-ва, препятствующие испарению метиленхлорида, эмульгаторы, парафин и смачивающие в-ва. Б. Шемякин

59408. Полирование с применением абразивных эмульсий. Келнер (Production buffing with liquid compositions. Kellner H. L.), Prod. Finish., 1957, 10, № 11, 56—62 (англ.)

Из абразивных смесей (консистентная смазка + + абразивный порошок), применяя специальный эмульгатор, готовят водн. эмульсии (типа «масло в воде»), которые распылением наносят на полировальный круг; вода быстро испаряется, а на поверхности круга образуется абразивная пленка. Приведена схема автоматич. установки для получения абразивных пленок при помощи эмульсий. В. Мискинянц

59409 С. Бланфикс (барий сернокислый, осажденный) (Blanc fixe (Síran barnatý sražený)). Чехосл. стандарт 671322, 1956

59410 С. Олифа льняная, конопляная и касторовая (Fermež lněná, konopná a ricinová). Чехосл. стандарт 580135, 1957

59411 С. Правила нанесения лакокрасочных покрытий (Předepisování nátěru). Чехосл. стандарт 038009, 1957

59412 П. Переработка (японского) лака. Нисинака Дзюробэ. Японск. пат. 7893, 28.10.55

В черный японский лак добавляют жирные к-ты, в состав которых входят древесный воск, растительный и другие виды воска (оптимальное кол-во воска составляет 1,5—2,0%). К полученной смеси добавляют эфир в кол-ве 0,5—3% от общего веса смеси. Получаемый таким образом лак приобретает водостойкость. Кан Нам-гын

59413 П. Способ получения искусственной смолы. (Verfahren zur Herstellung eines Kunstharzes), [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швейц. пат. 290784, 17.08.53

Смолу получают при конденсации *п*-фенилфеноксифосфорилдихлорида и гидрохинона, взятыми в эквимолярных кол-вах при повышенной т-ре (до 240°), в отсутствие влаги и в атмосфере инертного газа, в присутствии катализаторов, удаляющих HCl (напр. Sn). Могут применяться р-рители для исходных в-в, содержащих акцептор для HCl. Смола при нагревании не отверждается, ее р-р в диоксане, хлороформе или смеси бензола и спирта применяют для получения кислотоустойчивых, защитных от коррозии покрытий с сильным блеском. М. Альбам

59414 П. Крупноморщинистые покрытия и способ их получения. Мак-Брайд (Method of providing a base with a wrinkled coating, wrinkling composition, and coated base. Mc Bride Byron V.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2763568, 18.09.56

Патентуются декоративные морщинистые покрытия с высотой рельефа до 6 *мм*. В состав для покрытия входят: 1) смесь высыхающих масел (М), в том числе ⩾ 30 вес. % тунгового или ойтисикового М (или их смеси), остальное — льняное, дегидратированное касторовое, соевое (или их смесь); 2) продукт (БА) р-ции бентонита с амином (напр., с солями гексадецил- и октадециламина) и 3) сиккативы (С) — мыла (абиетаты, лауринаты, нафтенаты) тяжелых металлов (Mn, Co, Zn, Pb). Соотношение М: БА в композиции равно 40—90 : 60—10; кол-во С (в пересчете на металл) 0,25—5% от веса М. Приведена методика получения БА; р-цию бентонита с органич. основаниями или их солями проводят с целью получения органофильных

продуктов (имеющих сродство к органич. р-рителям). Пример. Смесь 7 ч. полимеризованного тунгового масла (~ 600 *пуаз* при 25°), 7 ч. БА и 1 ч. нафтената Со наносят ровным слоем (толщиной 0,4—0,5 *мм*) и оставляют на воздухе при $\sim 20°$ в течение $\leqslant 4$ суток. По мере высыхания образуется вначале мелкий, затем постепенно укрупняющийся рельефный рисунок. Процесс укрупнения рельефа может быть в любой момент приостановлен горячей сушкой при $\geqslant 60°$ в течение ~ 10 мин. Вводя в композицию одновременно два различных С (напр., нафтенаты Pb и Co, Pb и Zn) и варьируя их соотношение, получают разнообразные по конфигурации и рисунку покрытия. В. Мискинянц

59415 П. Устойчивые к замораживанию латексы для покрытий. Уиллис (Freeze stabilized latex coatings. **Willis Victor M.**) [The Sherwin — Williams Co.]. Пат. США 2773849, 11.12.56

Стабильные при замерзании и оттаивании пигментированные латексные краски получают, добавляя к водн. дисперсии пигментов латексы, твердая фаза которых содержит сополимеры моновинилового ароматич. соединения ряда бензола ($\geqslant 40$ мол.%) и алифатич. конъюгированного диолефина типа бутадиена и изопрена (33—60 мол.%), с добавкой на 100 *г* сополимера 6—10 *г* водорастворимого асимметричного щелочного фенолята, полизамещенного хлором и фенольными остатками (I). В качестве I применяются пентахлор-, 2-хлор-, 4-фенил- и 2,3,4,6-тетрахлорфеноляты Na. Пример (в вес. ч.): водн. дисперсию пигментов, состоящую из литопона 100, TiO_2 150, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 2, Fe_3O_4 2, слюды 40, глины 65, лорита (75% $CaCO_3$ и 25% диатомита) 60, Na-соли алкиларилсульфоната 3, пирофосфата Na 2, р-ра соевого протеина 175, воды 188, льняного масла 45, 25% нафтената Pb 1,6% нафтената Co 3, соснового масла 4, смешивают с бутадиенстирольным латексом (II) 300 и пентахлорфенолятом Na 6. II состоит из 200 *г* 45% дисперсии сополимера стирола (60%) и бутадиена (40%) и 100 *г* эмульсионного сополимера стирола (80%) и бутадиена (20%). Полученный пигментированный латекс не коагулирует при трехкратном попеременном замерзании (до —25°) и оттаивании (до +25°). М. Баркова

59416 П. Производство желтого железоокисного пигмента. Андо Токуо [Когё гидзюцуинт]. Японск. пат. 3292, 4.05.56

К полученному различными путями гидрату окиси железа добавляют р-р щелочи, чтобы pH полученного р-ра был > 9. Отдельно приготовляют в автоклаве при 130—250° (при давл. 2,6—40 *атм*) мелкие игольчатые кристаллы FeOOH, которые служат зародышами в процессе получения пигмента. Оба полученных р-ра наливают в р-р соли закиси железа и туда же помещают металлич. железо. Затем продувают воздух как окислитель, подогретый до 40—70° в кол-ве 5 *л* в 1 мин. При этом происходит рост игольчатых кристаллов и получается желтый пигмент окиси железа. Оттенок пигмента зависит от величины кристаллов. Протекают следующие основные р-ции: $4FeSO_4 \cdot 7H_2O + O_2 = 4FeOOH + 4H_2SO_4 + 22H_2O$; $H_2SO_4 + Fe + 7H_2O = FeSO_4 \cdot 7H_2O + H_2$. Кан Нам-гын

59417 П. Производство акварельных красок в таблетках. Итонага Кийоси, Огуро Йосихару [Кабусики кайся аои сйокай]. Японск. пат. 5817, 20.08.55

Для изготовления красок составляют смесь из $CaCO_3$, соответствующего пигмента или красителя с добавлением декстрина, карбоксиметилцеллюлозы (или метилцеллюлозы), алкилсульфоната Na или алкиларилсульфоната Na. Смесь тщательно перемешивают и после добавления разб. водн. глицерина перемешивание продолжают до получения густой массы. После этого краску прессуют в таблетки. Напр. смесь для акварельных красок состоит (в вес.%) из: $CaCO_3$ 25, ультрамарина 45, декстрина 25, карбоксиметилцеллюлозы (или метилцеллюлозы) 3, алкиларилсульфоната натрия (или алкилсульфоната натрия) 2. После смешивания массы добавляют водн. глицерин (5 ч. глицерина на 100 ч. воды), вновь перемешивают и прессуют таблетки. Кан Нам-гын

59418 П. Производство акварельных красок. Такидзаки, Киесо, Мацусима Хидэтаро, Хосогава Масао. [Нитто когаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5122, 25.07.55

Для получения акварельных красок рекомендуется применять формамид как в-во, обладающее антисептич. действием и одновременно ускоряющее процесс растворения казеина и других связующих в-в, что устраняет необходимость применения едкой щелочи. Пример приготовления акварельных красок (в ч.): смешивают при интенсивном перемешивании 20 воды, 5 казеина и 10 формамида до полного растворения казеина. Затем добавляют 20 воды, 5 гуммиарабика, перемешивают до растворения, добавляют 40 воды, 10 декстрина и вновь тщательно перемешивают. После этого вводят 30 (суммарно) пигмента $CaCO_3$ или талька и перемешивают до образования пасты. Полученные таким путем акварельные краски обладают высокими антисептич. свойствами и постоянной влажностью, дешевы в изготовлении. Кан Нам-гын

59419 П. Изготовление декалькомании, наносимой на фарфор. Иса Кэндзо. Японск. пат. 5116, 25.07.55

На переводную бумагу наносят слой клея или лака, сверху рассыпают нужный пигмент и затем кисточкой или ватой осторожно надавливают на частицы пигмента, так что они оказываются внутри пленки клея или лака, который, выступая на поверхность пигмента, образует защитную пленку. Этот способ применяется для нанесения изображений на фарфор, а также для типографских целей. Кан Нам-гын

59420 П. Нанесение декалькомании на резиновые поверхности. Кадзи Коити. Японск. пат. 5117, 25.07.55

На гладкую поверхность переводной бумаги наносят р-р клея с добавкой $CaCO_3$ (или $MgCO_3$). Затем типографским способом, применяя типографские краски, на поверхность приготовленной переводной бумаги наносят нужный рисунок или надпись. Эту бумагу плотно прижимают к поверхности резинового изделия, подвергают его вулканизации и после этого опускают в р-р теплой разб. соляной к-ты. $CaCO_3$ или $MgCO_3$ при этом растворяется в соляной к-те, бумага отстает от резинового изделия, а рисунок таким образом переводится на поверхность. Напр., изготовленную переводную бумагу прикладывают к каучуковому листу толщиной 1,2 *мм*, прокатывают под давл. 10 *кг/см*^{2} на горячих вальцах при 70° в течение 3 мин., после чего погружают лист в 12%-ный р-р соляной к-ты при т-ре 50°. Кан Нам-гын

59421 П. Устройство для циркуляции краски при постоянной температуре. Марукава Кентаро. Японск. пат. 741, 6.02.56

Устройство представляет собой обычный агрегат для распыления с подогревом, в котором вблизи крана на линии циркуляции поставлен термостат, который поддерживает т-ру краски постоянной. Благодаря этому устройству, колебания т-ры составляют ±2° (раньше, без применения термостата колебания были ±5°). Поддержанию постоянной т-ры способствует то обстоятельство, что кол-во р-ра, циркулирующего по линии, больше, чем кол-во распыляемого р-ра. Кан Нам-гын

59422 П. Способ удаления типографской краски с бумажной макулатуры с помощью отработанного

раствора от щелочной варки целлюлозы. Кавано Масаку [Дайсйова сейси кабусики кайся]. Японск. пат. 7351, 14.01.55

В отработанный р-р от щел. варки целлюлозы загружают старые газеты или журналы, с которых необходимо удалить типографскую краску. В отработанный р-р добавляют 1—6 вес. % щелочи. Механизм очистки бумаги состоит в том, что щелочь омыляет масло типографской краски, освобождая бумагу от сажи. Содержащийся в р-ре щел. лигнин адсорбирует сажу, а смоляное мыло промывает целлюлозное волокно, не разрушая его, и очищает бумагу от типографской краски. Кан Нам-гын

59423 П. **Производство чернил для шариковых авторучек.** Накаи Акира [Кабусики кайся кацурая сётэн]. Японск. пат. 1111, 21.02.55

Соответствующий пигмент и синтетич. смолы (мочевино-формальдегидная, кумароновая, глифталевая, меламиновая) смешивают с метилцеллюлозой, после чего смесь растворяют в органич. р-рителе. Отдельно приготовляется р-р катионоактивного поверхностно-активного в-ва в сольвентнафте. Оба р-ра при смешении дают чернила для самопишущих шариковых ручек. Эти чернила можно применять на бумаге, дереве, металле. Они щелочестойки, светостойки, устойчивы к действию воды и истиранию. Кан Нам-гын

59424 П. **Прочные краски для штемпелей и печатей.** Лой (Fälschungssichere Stempel- und Signierfarben. Loy Georg) [Fa. J. S. Staedtler]. Пат. ФРГ 965492, 13.06.57

Краски состоят из дисперсий пигментных красителей в органич. водорастворимых, труднолетучих р-рителях, в которых растворены электролиты, из которых особенно рекомендуется применение LiCl; в виде одновалентного иона Li легко переходит из штемпельного отпечатка в подложку, напр., бумагу. Пигментный краситель тесно соединяется с бумажным волокном и не может быть выщелочен р-рителями, применяемыми для электролита, и соответственно этому штемпельный отпечаток не может быть ни скопирован, ни размножен, т. е. устраняется возможность подделки отпечатков. Во впитывающую бумагу краска проникает так глубоко, что бесследное механич. уничтожение отпечатка невозможно. Красители и электролиты взбалтывают, перемешивают в смеси р-рителей и гомогенизируют на вальцах. Паста вполне пригодна для пропитывания штемпельных подушек и маркировки при помощи шаблонов, пригодна для нанесения отпечатков при помощи резинового или металлич. штемпеля на бумагу, пергамент, ткань, синтетич. материалы (пластмассы). Отпечатки свето- и водостойки и не поддаются воздействию многих химикатов. Пример состава синей краски в частях: 35 метилпиролидона, 30 тетрагидрофурфурилового спирта, 75 низкомолекулярного полигликоля (мол. в $\sim$ 300), 10 LiCl и 25 гелиоген-синего Б (фталоцианинового красителя). Б. Шемякин

59425 П. **Раствор для обновления лент для пишущих машинок.** Левин, Пакула, Бернстейн (Solution for reconditioning type-writer and other duplicating ribbons. Levine B., Pakula G., Bernstein C.). Англ. пат. 735599, 24.08.55

Патентуется р-р для обновления лент всех цветов для пишущих машинок. Р-р наносится с помощью пипетки на ленту, находящуюся на катушке в машинке или при ее перемотке с одной катушки на другую (на широкие ленты р-р можно наносить кистью). Р-р состоит (в %) из трех компонентов: 1) бутилацетата 25, бутанола 10, спирта 10 и толуола 55; 2) спермацетового масла 75 и керосина 25; 3) цитронеллового бальзама 45,7, коричного бальзама из листьев 11,5, дипертена 5,7, цитронеллового масла 8,6 и масла из лимонной цедры 28,5. Для приготовления р-ра 13,5 *л* первого смешивают с 4,5 *л* второго и 480 *г* третьего компонентов. К. Беляева

См. также: Обзоры: синтетические смолы 59238, полиакрилонитрильные смолы 59268, эпоксидные смолы **59272.** **Синтетические смолы:** полиизоцианаты 59237, **59238.** **Лаки из эпоксидных смол** 57819. Окраска поверхностей, получивших катодную защиту 57822. Определение антикоррозионных свойств лакокрасочных пленок поляризационным методом 57833. Испытание на погодостойкость 59249. Техника безопасности при приемке и хранении растворителей 57896

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

59426. **Самопроизвольная коагуляция каучукового латекса. Вишневский** (Coagulaçao esnontânea do latex de seringueira. Wisniewski Alfonso), Rev. quím. industr., 1957, **26**, № 298, 13—21 (порт.)
Обзорная статья. Библ. 42 назв. З. Бобырь

59427. **Бутадиенстирольные латексы. Шаталов В. П., Хлопотунов Г. Ф., Язикова Е. Г.** Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. I, 17—23
Обзор. Требования, предъявляемые к синтетич. латексам в различных отраслях пром-сти. Основные группы латексов, условия их получения и свойства. Библ. 11 назв. М. Лурье

59428. **Бутадиенстирольный латекс. Мак-Кензи** (Butadiene — styrene latex. McKenzie J. P.), Planter, 1957, **33**, № 11, 673—675 (англ.)
См. также РЖХим, 1958, 23401.

59429. **Приготовление латексных смесей. Уотерман** (Latex compounding. Waterman R. R.), Planter, 1957, **33**, № 11, 675—678; Indian Rubber Bull., 1958, № 110, 16—18 (англ.)
См. также РЖХим, 1958, 23402.

59430. **Электронные представления в органической химии в приложении к каучуку. Имото,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, **29**, № 5, 395—401 (японск.)
Популярная статья. Ю. Ермаков

59431. **Пластикация. V. Разделение и структурное исследование межполимеров натурального каучука и полиметилметакрилата, образующихся при пластикации. Анджир, Уотсон** (Mastication. V. Separation and structural investigation of natural rubber-polymethyl methacrylate interpolymers formed by mastication Angier D. J., Watson W. F.), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 108, 1—18 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучали прививочную полимеризацию метилметакрилата (I) на НК (депротеинизированный светлый креп, экстрагированный ацетоном) при обработке смеси I и НК в улиточном мастикаторе. После экстракции свободного НК петр. эфиром из смеси, содержащей 38,5% I при конверсии 97%, осаждается метанолом вначале межполимер, содержащий 96% НК (1-я фракция), затем содержание НК в межполимере уменьшается до 58% (2-я фракция). 1-я фракция состоит из длинных цепей НК и коротких цепей полиметилметакрилата (II), 2-я фракция — из коротких цепей НК и длинных цепей II. При механич. воздействии более вероятен разрыв главной цепи НК, причем I действует как акцептор радикалов, не вызывающий структурирования. Значения вискозиметрич. k' и осмотич. μ констант для межполимера лежат между значениями соответствующих констант для НК и II,

для привитого полимера получены более высокие значения k'. Межполимер имеет структуру линейного блок-полимера, а не разветвленного привитого полимера. При увеличении кол-ва I в смеси увеличивается индукционный период полимеризации, так как уменьшается скорость инициирования за счет уменьшения сдвиговых сил. В начальной стадии полимеризации образуется главным образом 1-я фракция межполимера; содержание 2-й фракции быстро возрастает при более глубокой полимеризации и незначительно убывает после полной конверсии. С увеличением начальной конц-ии I содержание 2-й фракции увеличивается. Добавка бензола или CCl_4 снижает скорость полимеризации, уменьшая кол-во 1-й и 2-й фракций и свободного II и увеличивая кол-во свободного НК и относительную долю II в межполимере. *Трет*-додецилмеркаптан снижает скорость конверсии, увеличивает кол-во свободного НК и II. При вальцевании смеси НК и II в присутствии 1% тиофенола вязкость НК уменьшается, вязкость II не меняется. Путем статистич. анализа структуры межполимера получены выражения для числа цепей НК, связанных с одним или двумя концами цепей II. Часть IV см. РЖХим, 1957, 37891. И. Туторский

59432. Современное состояние изучения озонного старения каучука (О некоторых исследованиях ползучести каучука в озоне). Такахаси, Камия, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 4, 282—290 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 16 назв. Ю. Ермаков

59433. Синтетический каучук. Фишер (Synthetic rubber. Fisher Harry L.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 11, 203—204 (англ.)

Краткий обзор произ-ва СК в США в 1957 г. М. Лурье

59434. Синтетические каучуки. Аллас (Caucciù sintetici. Allas Anatol), Pitture e vernici, 1957, 13, № 7, 455—459 (итал.)

Обзор получения, свойств и применения различных СК в качестве клеящих в-в и защитных покрытий. З. Бобырь

59435. Новые виды синтетических каучуков и технологическое оформление их производства. Башкатов Т. В., Сб. трудов Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 5—15

Краткие данные и сообщения о процессах изготовления СКС-30А, СКС-10, СКМ, СКС-30АМ, нитрильных каучуков, бутилкаучука и полиизобутилена. М. Лурье

59436. Неопрен и хайпалон — свойства и применение, в частности на транспорте. Каттон (Neoprene und Hypalon — Eigenschaften und Anwendung, insbesondere im Fahrzeugbau. Catton Neil L.), Prakt. Chem., 1956, 7, № 11, 368—370; 1957, 8, № 1, 17—18 (нем.)

Обзорная статья. М. Хромов

59437. Интенсификация процесса дегидрирования этилбензола. Сирота В. А., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 25—26

Приведены некоторые данные по облагораживанию катализатора дегидрирования этилбензола в стирол. М. Лурье

59438. Сополимеры дивинила с высоким содержанием стирола. Радченко И. И., Фишер С. Л., Каучук и резина, 1958, № 1, 3—9

Описаны способы получения СКС-50, СКС-90 и СКС-40Д. Полимеризацию проводили в водн. эмульсиях при 45° до глубины 60%. Эмульгатор — смесь некаля и стеарата Na, инициатор полимеризации персульфат K, регулятор процесса — дипроксид, ингибитор — неозон D. Увеличение содержания стирола в исходной смеси до 90% заметно ускоряет полимеризацию, с повышением содержания некаля с 3,8 до 7,4% продолжительность полимеризации снижается в 2 раза, изменение дозировки дипроксида от 0 до 0,1% приводит к понижению Дефо-твердости каучука СКС-50 от 4800 до 1200. Резины из СКС-50 имеют высокое сопротивление разрыву (279—288 *кГ/см²*), относительное удлинение (610—590%), сопротивление истиранию. При применении 70—66%-ного некаля продолжительность полимеризации СКС-50-16—25 час. СКС-50 рекомендован в качестве добавки для улучшения технологич. свойств смесей из СКС-30. Фиа.-мех. свойства дивинил-α-метилстирольного каучука СКМС-50 аналогичны СКС-50, но вследствие меньшей активности α-метилстирола по сравнению со стиролом — продолжительность сополимеризации его с дивинилом больше на 15—20%. Сополимер СКС-90 — порошкообразная пластмасса — получен при 50°, глубина полимеризации 60% достигается за 10—12 час. СКС-40Д, образованный сополимеризацией латексов СКС-30 и 90, обладает промежуточными физ.-мех. свойствами (сопротивление разрыву 250—275 *кГ/см²*, относительное удлинение 450—460%) и рекомендован для изготовления микропористых подошв с удовлетворительной пористостью и малым уд. весом. Р. Основат

59439. Влияние регуляторов на процесс сополимеризации бутадиена и стирола. Шкрабал, Росик (Vliv regulátorů na průběh kopolymerace butadienu se styrenem. Škrabal Bernard, Rosík Ladislav), Chem. průmysl, 1958, 8, № 1, 46—50 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучали влияние различных кол-в диизопропилксантогендисульфида (I), диэтилксантогендисульфида (II) и *трет*-додецилмеркаптана (III) на процесс сополимеризации бутадиена со стиролом по рецепту получения СКС-30А. С уменьшением кол-ва свободного I и II растет величина (η). Вычислены константы переноса для I (3,4) и II (7,0) и отмечено преимущество I в данной системе по сравнению с II и III. Из резюме автора

59440. Усиление бутилкаучука и других синтетических каучуков кремнеземными наполнителями. Часть II. Влияние обработки поверхности и последующей тепловой обработки кремнезема. Геслер, Уис, Ренер (The reinforcement of butyl and other synthetic rubbers with silica pigments. Part II. Effect of surface modification of silica and sybsequent heat treatment. Gessler A. M., Wiese H. K., Rehner John, Jr), Bubber Age, 1955, 78, № 1, 73—76 (англ.)

Кремнеземный наполнитель хай-сил 202 (I) модифицировали органогалоидосиланами (II) — циклопентадиенил- или винилтрихлорсиланом. К 6%-ному р-ру II в 2 *л н*-гексана прибавляли 200 *г* кремнезема. Конец р-ции определяли по окончанию выделения HCl и изменению цвета кремнезема. Гексан отгоняли и кремнезем высушивали в вакууме при 85°. Применение модифицированного I в смесях бутилкаучука приводит к увеличению эластичности, уменьшению твердости и остаточного удлинения. I, не восприимчивый к тепловой обработке, после взаимодействия с II легко подвергается тепловой обработке без применения хим. агентов. Возрастание модулей с увеличением конц-ии II наблюдалось до 60%, что соответствовало примерно монослою II, покрывающему поверхность I. Чувствительность к тепловой обработке придают только силаны, содержащие в своей молекуле Cl и двойные связи. Моно-, ди- или три-II можно вводить в маточную смесь из бутилкаучука, содержащую кремнезем, на вальцах или в закрытом смесителе. Это позволяет осуществлять одновременно модификацию I и тепловую обработку (170°, 10 мин.). Применение модифицированного I в смесях из НК и GR-S не оказывало заметного влияния на свойства их вулканизатов. Смеси из нитрильных каучуков обнаружили значительно большую способность к тепловой обработке в присутствии модиф

тированного I. Модификация кремнеземных наполнителей II дает результаты, аналогичные тепловой обработке смесей в присутствии хим. агентов, но не вызывает изменения их цвета. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 6026.
И. Ходжаева

59441. **Смеси акрилатных полимеров, стойкие к диэфирным смазкам. Мюллер, Кларк** (Compounding acrylate polymers for resistance to a diester lubricant. Mueller W. J., Clark R. A.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 6, 982—991 (англ.)

Для получения смесей, устойчивых к продолжительному воздействию (500 час.) смазок (турбоойл-15) при 192°, исследовали вулканизаты акрилатных каучуков: хайкар 4021 — сополимер этилакрилата и хлорэтилвинилового эфира и акрилон ЕА-5 — сополимер этилакрилата и акрилонитрила. Получить результаты, полностью соответствующие требованиям ВВС, не удалось. Разработаны 4 смеси, обладающие несколько большим набуханием. Из исследованных вулканизующих систем лучшие результаты дала комбинация из триэтилентетрамина, тетраметилтиурамдисульфида и S. Длительная вулканизация и в ряде случаев дополнительная тепловая обработка смесей приводили к улучшению свойств резин. Из резюме авторов

59442. **Эластические свойства каучука. (2). Фурукава,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 6, 475—485 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 20 назв. Ю. Ермаков

59443. **Течение каучука и его деформация. Араи Садакити,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, 30, № 12, 993—999 (японск.)

Обзор. Библ. 28 назв. М. С.

59444. **Вязкость растворов каучука и латекса.**— Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan., 1957, 30, № 12, 1006—1013 (японск.)

Обзор. Библ. 100 назв. М. С.

59445. **Вязкость растворов натурального каучука при очень малых скоростях сдвига. Голуб** (Viscosity of natural rubber solutions at very low rates of shear. Golub Morton A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 4, 381—387 (англ.)

Изучали вязкость (η) бензольных р-ров НК разной конц-ии (C) в зависимости от скорости сдвига, изменяемой в пределах 1—500 сек$^{-1}$. η определяли с помощью U-образного вискозиметра и пятиколенного вискозиметра Кригбаума — Флори посредством получения зависимости изменения времени протекания жидкости через капилляр от изменения гидростатич. давления. Из этой зависимости, имеющей линейный характер, рассчитывали величину приведенной вязкости η_{sp}/C. Последняя изменяется со скоростью сдвига по нелинейному закону, что делает весьма ненадежным ее определение экстраполяцией к скоростям сдвига, стремящимся к нулю. В значительном диапазоне скоростей сдвига изменение величины η_{sp}/C удовлетворительно описывается ур-нием Бюхе: $\eta_{sp}/C = (\eta_{sp}/C)_0[1 - K(\eta_{sp}D/C)^{1/2}]$, где η_{sp}/C и $(\eta_{sp}/C)_0$ соответственно приведенные вязкости при скоростях сдвига D и при 0, K — константа, являющаяся некоторым молекулярным параметром. Если из сопоставления опытных данных с ф-лой Бюхе найти параметр K, то можно определить $(\eta_{sp}/C)_0$, не прибегая к экстраполяции η_{sp}/C на нулевую скорость. Из приведенных в работе данных видно удовлетворительное совпадение значений $(\eta_{sp}/C)_0$, определенных экспериментально и рассчитанных из ур-ния Бюхе. См. РЖХим, 1957, 1117. М. Хромов

59446. **Пластикация синтетических каучуков. Мацубара,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 5, 402—405 (японск.)

На вальцах и в резиносмесителе пластицировали при 18° без пластификатора (II) и при 135° с II (2% ренацита 5 и 2% RPA № 2) и без II каучуки: бутадиенстирольный высокотемпературной (I) и низкотемпературной (II) полимеризации, масляный бутадиенстирольный низкотемпературной полимеризации (III), стандартный бутилкаучук (IV), нитрильный (V) (30% акрилонитрила) и НК. При добавлении II к **I, II, III, IV** и НК пластичность возрастает. На вальцах повышение пластичности зависит от каучука и условий обработки. В резиносмесителе пластичность возрастает с меньшей скоростью. Для **V** лучших результатов достигают без II при обработке при 18° на вальцах; ренацит 5 затрудняет регулирование пластикации. При обработке на вальцах при 18° для всех каучуков, кроме **IV** и **III**, получали хорошие результаты без II. Структурирование продолжается и после пластикации. Введение небольшого кол-ва S позволяет получить требуемую степень пластикации при соответствующем времени обработки. Ю. Ермаков

59447. **Пластикация и пластификация каучука. Оути Сигэо,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, 30, № 12, 968—977 (японск.)

Обзор. Библ. 41 назв. М. С.

59448. **О размере и площади поверхности частиц сажи. Кубота,** Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 4, 28—42 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 12 назв. Ю. Ермаков

59449. **Свойства и применение коллоидных саж. Сибафудзи,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 5, 406—420 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 33 назв. Ю. Ермаков

59450. **Поры на поверхности частиц сажи и особенности пористой печной сажи. Кубота,** Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 5, 6—18 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 5 назв. Ю. Ермаков

59451. **Исследование сажи с помощью рентгеновских лучей. Кубота,** Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 6, 8—17 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 7 назв. Ю. Ермаков

59452. **Исследование наполнителей каучука с помощью электронного микроскопа. IV. Состояние системы каучук — наполнитель при растяжении. Суйто, Аракава, Хасэгава, Фурудзава** (Suito Eiji, Arakawa Masafumi, Hasegawa Hiroshi, Furuzawa Yonemasa), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 4, 251—261, 324 (японск.; рез. англ.)

Образцы резины состава (в вес. ч.): НК 100, ZnO 5, стеариновая к-та 1, S 3, ускоритель 1, наполнитель 19 объемн. ч. на 108 объемн. ч. НК, растягивали на 200, 400 и 600% и методом реплик исследовали под электронным микроскопом. Испытывали 8 различных наполнителей. В растянутом состоянии наблюдали многочисленные параллельные полосы по направлению растяжения; с возрастанием удлинения этот эффект увеличивался. В наполненных смесях при растяжении заметно растрескивание. В направлении растяжения у краев зерен наполнителя возникают веретенообразные полости. Тип наполнителя влияет на возникновение полос и полостей. После 24-час. растяжения полосы и полости заметны и после снятия нагрузки. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 46042. Ю. Ермаков

59453. **Прибор для испытания резины на старение. Такэда,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 5, 388 (японск.)

Описан прибор для испытания теплового старения резины, в котором испытуемые образцы помещают в термостатированные пробирки. Ю. Ермаков

59454. **Улучшенный антиоксидант. Кууми,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 4, 301—302 (японск.)

Обзор свойств дибутилдитиокарбамата Ni.
Ю. Ермаков

59455. Предохранение резины от старения путем применения дезактивирующих агентов. Минатоя, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 5, 357—363 (японск.)

Обзор свойств меркаптобензимидазола и его Zn-соли. Библ. 24 назв. Ю. Ермаков

59456. Новые применения каучука. Куписава, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 5, 34—38 (японск.)

Популярная статья. Ю. Ермаков

59457. Способы изготовления формованных резиновых изделий. Томпсон (Métodos de moldeo del caucho. Thompson D. C.), Rev. plast., 1957, 8, № 45, 170—176 (исп.)

Подробно рассмотрены и сравнены между собою способы формования резиновых смесей: прессование, штамповка, литье под давлением, порообразование и др. Статья является перепечаткой «Mechanical molded goods-Neoprene and Hypalon» Ed. E. I. du Pont de Nemours. З. Бобырь

59458. Меры по защите вальцев и фартука из синтетического каучука от электризации. Татибанадака, Дзайре сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 29, 137—141 (японск.)

Для уменьшения возникновения электрич. заряда (З) на вальцах и фартуке из СК испытывали действие различных добавок к СК. Добавление клея резко увеличивает напряжение З. При добавлении мыла и неионогенного поверхностноактивного в-ва (ПВ) с увеличением кол-ва добавки поверхностное электрич. сопротивление снижается. Образование З почти не зависит от pH поверхности. Действие ПВ мало зависит от влажности. Хорошее действие оказывает смесь желатины с ПВ (3—10 *г* на 164 *г* основной смеси). Прибавление глицерина (I) увеличивает величину З, но смеси I с тиомочевиной (II) и ПВ обладают очень хорошим действием (содержание I в исследованных смесях 0,5—1 *г*, II 0,5—2 *г*, ПВ 1—2 *г* на 206 *г* основной смеси). Ю. Ермаков

59459. Механические свойства резины для амортизаторов. Тохара, Дзайре сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 29, 117—122 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 8 назв. Ю. Ермаков

59460. Применение резиновых амортизаторов и контроль их качества. Томихиса, Оти, Фурунти, Дзайре сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 44, 290—297 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 31 назв. Ю. Ермаков

59461. Методика санитарного испытания детских резиновых сосок, пустышек, резиновых игрушек и др. Орлов Н. И., Русин Н. М., Рабинович В. Ф., Саркисянц А. С., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10—11, 50—53

Резиновые соски и игрушки 24 часа настаиваются в слабокислых и слегка подщелоченных физиологич. р-рах при 37°. Полученные настои подвергают анализу, объем которого зависит от рецептуры резиновой смеси. Анализ на содержание солей тяжелых металлов и As проводят независимо от рецепта смеси. Определяют также содержание неозона D, группы CS_2, дифенилгуанидина. Кроме того, испытывают на стойкость при кипячении и проводят органолептическое испытание на внешний вид, цвет, вкус и запах. Н. Павлов

59462. Регенерация синтетического каучука. 1, 2. Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 4, 94—100; № 5, 82—88 (японск.)

Популярная статья. Ю. Е.

59463. Методы испытания каучуков и каучукоподобных веществ. Амада, Хиран, Нихон гому кёйкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 3, 180—184 (японск.)

Обзор испытаний каучуков и смол по ASTM. Библ. 8 назв. Ю. Ермаков

59464. Определение сопротивления разрыву. Касэ Сигэо, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1957, 30, № 12, 1024—1031 (японск.)

Обзор. Библ. 90 назв. М. С.

59465. О структуре и свойствах шлифовальных кругов. Ватанабэ, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 4, 273—281 (японск.)

Популярная статья о зависимости между структурой шлифовальных кругов (для испытания резиновых изделий на истирание) и их действием. Ю. Ермаков

59466. Пригодность эластомеров для эксплуатации при низких температурах. Часть I. Твердость. Хейнок, Чаттен, Лихтман, Уэркентин (The suitability of elastomers for low temperature service. Part 1. Hardness. Hanok M., Chatten C. K., Lichtman J. Z., Werkenthin T. A.), Rubber Age, 1957, 81, № 1, 100—112 (англ.)

Сопоставляли методы определения твердости резин с точки зрения температурного диапазона работы приборов, удобства обращения с ними, их точности и чувствительности, возможности проведения испытаний в условиях, близких к эксплуатационным и др. Сравнивали приборы пружинного типа: твердомер Шора (I), стандартный прибор Рекса (II), твердомер Рекса с индикатором (III), прибор Уоллэса (IV) и приборы, основанные на вдавливании в резину наконечника под действием груза: прибор Пьюзи-Джонса (V), вдавливающий прибор Лаборатории материалов (VI), твердомер Британского адмиралтейства (VII), пенетрометр Британского адмиралтейства (VIII), твердомер Тайниус — Олсен (IX), твердомер Аминко (X) и твердомер Уоллэса (XI). Приборы VII и X являются уникальными, а остальные имеют производственное применение. Сравнение методов производили в диапазоне т-р от 20 до —65° при испытании 58 типов резин. Дано краткое описание методов. При комнатной т-ре наблюдается хорошая корреляция между I и II, III, IV. При т-рах ниже —40° имеется хорошая корреляция между I и II. Плохая корреляция при низких т-рах наблюдается для III ввиду ненадежной работы механизмов прибора при этих т-рах. При —30° между I и IV корреляция удовлетворительная, однако при —55° она ухудшается. Воспроизводимость пружинных приборов для мягких резин оказывается выше, чем для жестких, и у всех приборов она не ниже 3%. При т-рах от ∼20° до —55° наблюдается удовлетворительная корреляция между VI и V, VII, VIII, IX и X. Корреляция между VI и XI достаточно хорошая при ∼20°, ухудшается при пониженных т-рах. Увеличение времени наблюдения от 15 до 60 сек. практически не влияет на корреляцию. Твердомеры с вдавливающим грузом лучше, чем пружинные приборы, особенно при низких т-рах. Чувствительность у пружинных приборов ниже, чем у приборов с вдавливающим грузом. При оценке испытанных приборов следует считать, что среди пружинных твердомеров I превосходит II, III и IV; последний плохо работает при низких т-рах и не пригоден для т-ры —55°. III не пригоден для т-ры ниже —25°. Наиболее пригодными приборами для низких т-р являются VI, VII, VIII и IX. По сравнению с последними, приборы V и X занимают второе место. Прибор XI не рекомендуется использовать при т-рах ниже —55°, он может быть использован при т-рах ∼ —25°, но как третьестепенный среди приборов с вдавливающим грузом. М. Хромов

59467 Д. Исследование рецептуры основных деталей автомобильных покрышек и их распределение по

модулю эластичности, а также другим механическим показателям. **Паничев А. Д.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ярославск. технол. ин-т, Ярославль, 1958

59468 П. **Концентрированные синтетические латексы.** **Уиклац, Кеннеди** (Synthetic rubber paste latices. Wicklatz John E., Kennedy Thomas J.) (Phillips Petroleum Co.). Пат. США 2776295, 01.01.57

В полимеризационную камеру, снабженную рубашкой, мешалкой и отверстием для ввода ингредиентов (приведена схема), загружают смесь воды и мономеров [15—40 вес. ч. воды на 100 вес. ч. диенового мономера (бутадиен) или его смеси с виниловым мономером (стирол)]. Условия полимеризации: pH 9—12, т-ра 0—20° в течение 10—30 час. при перемешивании до конц-ии латекса (Л) 20—40 вес. %, 10—20 час. без перемешивания до конц-ии Л 25—50 вес. % при той же т-ре и 5—30 час. без терморегулирования и перемешивания до конц-ии Л 70 вес. %. Эмульгатор 0,3—5 вес. ч. соли жирной к-ты и щел. металла на 100 вес. ч. мономера, модификатор 0,05—2 вес. ч. алкилмеркаптана (8—16 атомов С), инициирующая система 0,1—10 ммоль гидроперекиси и 0,1—3 ммолей железо-пирофосфатного комплекса. После окончания процесса полимеризации в полученный Л могут быть введены вулканизующие агенты и полимер вулканизуется в форме Л. Указанный способ особенно пригоден для получения губок. В. Кулезнев

59469 П. **Активный наполнитель для каучука и искусственных смол.** **Фойгт, Фёльсков** (Aktives Füllmittel für Kautschuk und Kunstharze. Voigt Adolf, Voelskow Ullrich) (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler). Пат. ФРГ 1007501, 7.11.57

В качестве активного наполнителя для НК, СК и искусств. смол применяют силикаты щел. зем. и земельных металлов, в особенности силикат Са с постоянным содержанием невымываемого водой Cl 1—7%, предпочтительно 2—6%. Эти силикаты можно получать обменным разложением силиката щел. металла с солью щел.- зем. или земельного металла при непрерывном протекании р-ров через смеситель. М. Лурье

См. также: Латекс, коагуляция 56948. Хлоркаучук 59351, 59381. Бутадиен, получение 58297. Полибутадиен, светорассеяние р-ров 59716. Силиконовый каучук 59283—59285. Полиизобутилен 59714, 59724. Сополимер бутадиена с винилформиатом 59750. ИК-спектроскопия НК и СК 59704. Ядерно-резонансная магнитная спектроскопия каучуков и резин 59726. Прочность каучуков 59734. Резиновые рукава 59390. Резиновые полы 59261. Декалькомания на резине 59420. Регенератное произ-во, техника безопасности 57893

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

59470. **Задачи развития промышленности искусственного и синтетического волокна.** **Волков А.,** План. х-во, 1958, № 1, 14—23

59471. **Производство химических волокон и перспективы его развития.** **Тасиро,** Сэнъи гэппо, 1957, 14, № 1, 5—7 (японск.)

59472. **Развитие промышленности химических волокон в Китае.** **Сунь Цзюнь-ли,** Чжунго фанчжи, 1958, № 1, 35—36 (кит.)

59473. **Производство синтетических волокон в Японии.** **Куси** (Kushi Mumeshige), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 3, 153—157 (японск.)

59474. **Перспективы развития промышленности природных и гидратцеллюлозных волокон.** **Собуэ,** Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 3, 142—144 (японск.)

59475. **Очистка и полимеризация акрилонитрила, полученного прямым синтезом.** **Стой** (Čištění a polymerace akrylonitrilu z přímé synthesy. Stoy A.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 9, 373—379 (чешск.)

Рассмотрена проблема очистки акрилонитрила (I) от дивинил-ацетилена (II) и полимеризация неполностью очищ. I. Найдено, что небольшие кол-ва II ингибируют окислительно-восстановительную полимеризацию лишь в присутствии O_2. При тщательном удалении O_2, напр., добавлением бисульфита к воде, примененной для растворения I, индукционный период не наблюдается и «адиабатическая» полимеризация в изолированном сосуде протекает так же, как чистого I. Предварительное доведение pH до 6—7 предотвращает ингибирование O_2 даже в присутствии небольшого кол-ва II и обеспечивает легкий контроль полимеризации. Перекись II не ингибирует полимеризацию I. H_2O_2 и персульфат очень сильно ингибируют полимеризацию, если они введены в систему раньше восстановителя; их влияние полностью или частично предотвращается осторожным добавлением $Na_2S_2O_4$. Вероятной причиной ингибирования является выделение O_2 из перекисных соединений. На основании приведенных данных предложен экономичный метод очистки сырого I, загрязненного II, и получения волокнообразующего полимера I. В. Пахомов

59476. **Получение новых видов полиэфирных волокон из побочного продукта целлюлозного производства — лигнина.** **Хэ Пу,** Гаофэньцза тунсюнь, 1957, 1, № 4, 240 (кит.)

Из лигнина получают 3,4-диоксибензойную к-ту, при взаимодействии которой с эпихлоргидрином образуется 6- или 7-карбокси-2-метилол-1,4-бензодиоксан. Поликонденсацией этого продукта получают волокнообразующий полимер с т. пл. > 200°. Волокно, полученное из этого полимера, имеет прочность 4,5 *г/денье*, которое дешевле волокна терилен и имеет лучшую накрашиваемость. В. Д.

59477. **Волокно из полиангидрида с высокой температурой плавления.** **Хэ Пу,** Гаофэньцзе Гунсюнь, 1957, 1, № 4, 240 (кит.)

Описаны волокнообразующие ароматич. полиангидриды, полученные из *n*-оксибензойной к-ты, α, ω-дихлоралканов и ацетангидрида. При конденсации смешанного ангидрида общей ф-лы $[CH_3COOOCC_6H_4O-(CH_2)_nOC_6H_4COOCOCH_3]$, где $n = 1—6$, получают полимеры высокой степени кристалличности и т-рой плавления (157—267°). Полимер устойчив к действию щелочей, имеет низкое влагопоглощение. Волокно, полученное из полиангидрида $[—OCC_6H_4O(CH_2)_3OC_6H_4-COO—]_n$ имеет прочность после холодной вытяжки 40 *кГ/мм*² и удлинение 17,2%. В. Д.

59478. **Модернизация в промышленности синтетического волокна. 1.** **Ониси Тосицу,** Сэнъи гэппо, 1957, 14, № 12, 11—17 (японск.)

59479. **Изучение акрильных волокон. I. О вытяжке волокон из сополимера акрилонитрила и винилиденхлорида.** **Окамура** (Okamura Isao), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds Japan, 1957, 13, № 12, 861—865 (японск.; рез. англ.)

При изучении процесса вытяжки волокна из растворимого в ацетоне сополимера акрилонитрила (40%) и винилиденхлорида (60%) было установлено, что остающийся в волокне ацетон оказывает некоторое влияние на эффект вытяжки; т-ра перехода второго рода сополимера лежит ~ 70°; оптимальная т-ра вытяжки волокна в насыщ. водн. р-ре $CaCl_2$ 120—140°; волокно может быть вытянуто > чем в 4—5 раз; скорость

вытяжки в пределах 8—15 *м/мин* не отражается на качестве волокна. А. Роговина

59480. **Влияние поверхностноактивных веществ на процесс ацетилирования волокон из поливинилового спирта бензальдегидом. Танабэ, Митамура** (Tanabe Ken-ichi, Mitamura Akio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., Sec., 1957, 60, № 2, 218—221 (японск.)

59481. **Триацетатное волокно как один из видов улучшенного ацетатного волокна. Сабуэ,** Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1955, 8, № 6, 12—14 (японск.)

59482. **Приготовление волокон с ионообменными свойствами путем обработки волокон из поливинилового спирта фосфорной кислотой. Мотодзато, Эгава, Маэгаки, Кунитакэ,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 479—482 (японск.)

59483. **Влияние термообработки на свойства волокна из поликапроамида. Бодор** (Änderung der Eigenschaften von Polycaprolactamfasern in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung. Bodor Géza), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 12, 521—523 (нем.)

Аморфное волокно из поликапроамида, находящееся в свободном состоянии или растянутое на 250%, нагревали при различных т-рах в течение 0,5 часа в атмосфере N_2, а затем быстро охлаждали для фиксирования структуры волокна. Приведены результаты исследования зависимости свойств полученного волокна (характер рентгенограмм, прочность, прочность в петле, удлинение, накрашиваемость, показатель преломления, модуль Юнга) от т-ры термообработки. А. Волохина

59484. **Полиэфирные волокна. Исии** (Ishii), Касэн гэппо, Japan Chem. Fibres Monthly, 1957, 10, № 2, 13—21 (японск.)

59485. **Терилен. Босёкукай,** Text. Rev., 1957, 48, № 10, 629—639 (японск.)

59486. **Синтетическое волокно саран. Цунода Йосио,** Кобунси, 1957, 6, № 69, 609—611 (японск.)

59487. **Сорбция йода найлоном 6. Йосида, Эндо** (Yoshida Minazo, Endo Meitaro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1074—1076 (японск.)

59488. **Действие веществ, вызывающих набухание, в частности фенолов, на полиамидные волокна. 2. Рат, Грошопп** (Über die Einwirkung von Quellmitteln insbesondere Phenol, auf Polyamidfasern. 2. Rath H., Groschopp H.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 10, 1026—1031 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводятся данные по набуханию и усадке перлона (П) в различных фенолах, спиртах, воде, водн. р-рах $ZnCl_2$, р-рах жирных к-т, а также диаграммы нагрузка — удлинение, кривые усадки (во времени), данные об изменении разрывной прочности и удлинения, прочности с петлей и другие величины, характеризующие изменение размеров и механич. показателей П. Приведены также кривые изменения объема волокна при набухании и его поперечного среза для волокон различного титра и при разных нагрузках. Из приведенных данных делается вывод о возможности замены термофиксации или паровой фиксации П на фиксацию волокна при $\sim 20°$ путем обработки 4%-ным водн. р-ром фенола. После обработки волокна необходима тщательная отмывка фенола водой или щелочью во избежание вредного действия фенола на организм человека. После «химической» фиксации фенолом П более устойчив и лучше сохраняет размеры, чем после паровой или тепловой фиксации, но гриф его жестче. Часть I см. РЖХим, 1958, 41781. А. Пакшвер

59489. **Об уменьшении упругости текстильных волокон. I. Ямагути,** Касэн гэппо, Japan, Chem. Fibres Monthly, 1956, 9, № 9, 47—50, 43; № 10, 57—62 (японск.)

59490. **О вязкоупругих свойствах волокон. Каваи,** Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 3, 175—181 (японск.)

59491. **Изучение вытягивания вискозного волокна. III, IV. Влияние ориентации на динамические свойства. Синохара, Тандзава** (Shinohara Yasuo, Tenzawa Hiroshi), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 150, 488—499 (японск.; рез. англ.)

Волокна являются анизотропными материалами и потому характеризуются наличием двух модулей Юнга — в продольном ($E_{||}$) и перпендикулярном ($E_{\perp}$) направлениях к оси волокна. Соответственно этому имеются два модуля кручения — в плоскостях, перпендикулярной ($G_{\perp}$) и параллельной ($G_{||}$) оси волокна. Исходя из предположения о поликристаллич. структуре волокон, авторы вывели теоретич. ур-ния, характеризующие зависимость между ориентацией и величиной каждого из указанных модулей. $E_{||}$ и $G_{\perp}$ определялись на модельном волокне, $E_{\perp}$ и $G_{||}$ — на модельной пленке. Полученные результаты показали, что с повышением степени ориентации заметно изменяется лишь $E_{||}$; изменение остальных модулей незначительно. Для изотропного образца можно применить следующее соотношение: $E_{||} = E_{\perp} = 3G_{\perp} = 3G_{||} = 5{,}5 \cdot 10^{10}$ *дн / см²*. В первом приближении можно принять, что tg δ каждого модуля не зависит от ориентации и равен 0,04 — 0,05. Эти результаты согласуются с выведенными теоретич. ур-ниями. Часть II см. РЖХим, 1957, 53051. А. Роговина

59492. **Действие облучения на динамические свойства найлона 6-6. Дили, Вудуорд, Сауэр** (Effect of irradiation of dynamic mechanical properties of 6-6 nylon. Deeley C. W., Woodward A. E., Sauer J. A.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 10, 1124—1130 (англ.)

Исследовано действие излучения на динамич. модуль и механич. потери найлона 6-6 (полигексаметиленадипамида), измеренные на звуковых частотах в интервале т-р 80—600° К, с помощью прибора Клайна. Облучались две группы образцов — A и B, отличавшиеся главным образом степенью кристалличности (57 и 53%) и тем, что группа B подвергалась тщательной сушке. В необлученных образцах серии A на кривых механич. потери — т-ра наблюдаются 4 особые переходные области т-р: α ~540° К — плавление кристаллов, α′ 345° К — размягчение аморфной части, β 245° К, γ 170° К. Предполагается, что β-переход обусловлен тепловым движением амидных групп в аморфной части, не связанных водородными связями, а γ — тепловым движением CH_2-групп в аморфной части. В серии B переход α′ наблюдается при ~365° К, β почти исчезает, γ становится более резко выраженным. Облучение наиболее сильно влияет на α- и α′- переходы. Т-ра плавления снижается на 30° при дозе $0{,}3 \cdot 10^{18}$ тепловых нейтронов на 1 *см²* в 1 сек. $0{,}2 \cdot 10^{18}$ быстрых и $64 \cdot 10^{6}$ ф. э. р. γ-лучей), степень кристалличности падает и обращается в нуль (при дозе $2{,}8—5{,}5 \cdot 10^{18}$ тепловых нейтронов на 1 *см²* в 1 сек. нейтронов). Это обусловлено радиационным снижением. α′-переход (размягчение аморфной фазы) при этом становится более резким, модуль при размягчении падает сильнее, чем у необлученного материала (падение в 40 раз, от ~20 до 60° потери резко возрастают). Образцы выше 400° К вплоть до 550—600° К ведут себя подобно очень жестким резинам и

обнаруживают рост динамич. модуля с т-рой. Доля атомов C, связанных радиационной сшивкой, равна 4% при $0{,}3 \cdot 10^{18}$ нейтронов на 1 $см^2$ в 1 сек., 9,5% при $2{,}8 \cdot 10^{18}$ нейтронов на 1 $см^2$ в 1 сек. и 10% при $5{,}5 \cdot 10^{18}$ нейтронов на 1 $см^2$ в 1 сек. Насыщение в густоте сетки авторы объясняют возрастанием роли радиационной деструкции при больших дозах (приближением скорости деструкции и скорости сшивания). Обсуждаются также причины изменения β- и γ-переходов в результате облучения. Ю. Лазуркин

59493. **Определение температуры перехода второго рода некоторых полиамидов. Бодор** (Die Bestimmung der sekundären Umwandlungstemperatur einiger Polyamide. Bodor Géza), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 11, 470—471 (нем.)

С помощью замеров изменения уд. объема в интервале т-р от —60 до +100° проводилось определение т-ры перехода второго рода (T_k) в образцах найлона 66, найлона 6, найлона 11 и найлона 9. Найдено, что T_k у исследованных полиамидов лежит в пределах 32—39°. Для решения вопроса, является ли T_k истинной или кажущейся, необходимо знать, является ли исследуемый материал кристаллическим. Напр., аморфный найлон частично кристаллизуется при т-рах $> T_k$; при охлаждении кристаллич. форма, как это показывают рентгенограммы и показатель преломления, сохраняется. Степень кристаллизации при этом зависит от т-ры нагрева выше T_k. При исследовании такого закристаллизованного образца вновь обнаруживается T_k, хотя в уже пройденном интервале т-р структурных изменений не происходит. Очевидно, что при первом нагреве наблюдаются истинные изменения, при втором — кажущиеся. При растяжении волокна кристаллизация может наступить при т-рах $< T_k$, хотя усилие, необходимое для вытяжки, снижается при т-ре $> T_k$. Поэтому вытяжка синтетич. волокон производится вблизи T_k. Установлено, что при хранении в течение нескольких месяцев показатель преломления волокна повышается, т. е. ниже T_k протекает процесс самопроизвольной кристаллизации. А. Роговина

59494. **Пластограф и его применение. Сирамацу,** Кобунси, 1957, 6, № 62, 217—219 (японск.)

59495. **Исследование эксплуатационных свойств пряжи из вискозного штапельного волокна. Усенко В. А.,** Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти, 1958, № 1, 46—53

Исследовано влияние величины крутки на упругие свойства, сопротивляемость многократным изгибам и растяжениям, усадку в мыльно-содовом р-ре и обрывность на прядильных машинах и в ткачестве пряжи из вискозного штапельного волокна. Показано, что наилучшую эластичность и устойчивость к многократным деформациям штапельная пряжа приобретает при крутках, близких к критическим. При этих же крутках наблюдается наименьшая обрывность как в прядении, так и в ткачестве. Величина крутки не оказывает большого влияния на усадку пряжи в результате смачивания. А. Роговина

59496 К. **Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон.** Ред. **Пакшвер А. Б.,** М., Гизлегпром, 1957, 566 стр., илл., 21 р.

59497 П. **Получение эфиров целлюлозы и органических кислот с устойчивым блеском. Уайт, Молтер, Розен** (Preparation of organic acid esters of cellulose having an improved resistance to delustering. White Blanche B., Moelter Gregory M., Rosen Leonard J.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2775584, 25.12.56

В процессе получения эфиров органич. к-т и целлюлозы (Ц) для произ-ва волокна и пленок, в котором Ц этерифицируют с образованием р-ра эфира Ц, осаждают последний из р-ра, промывают и сушат, причем осадок эфира Ц содержит соли, способные существовать в 2 различных степенях гидратации и изменять уд. объем на $> 0{,}6$ $см^3/г$ (в частности $> 0{,}7$ $см^3/г$) при переходе из одной степени гидратации в другую. Осажденный эфир Ц промывают р-ром солей Ca и Ba, реагирующих с указанными выше солями с образованием солей, изменяющих уд. объем при переходе из одной степени гидратации в другую $< 0{,}6$ $см^3/г$. Одна из образующихся солей менее растворима, чем соли, содержавшиеся в эфире Ц и в промывной воде. Непосредственно после промывки эфиры Ц сушат, получая устойчивый блеск изготовленных из них пленок или пряжи. В частности, патентуется промывка ацетата Ц, содержащего 54% связанной CH_3COOH (АЦ-54) от $MgSO_4$, 0,002—0,0075%-ными р-рами (в пересчете на $CaCO_3$) ацетата Ca, пропионата Ca, $Ca(HCO_3)_2$, ацетата Ba или $Ba(HCO_3)_2$ при т-ре р-ра 25—65°. Напр., тщательно промытый АЦ-54, содержащий 0,0435% $MgSO_4$, промывают 3 раза по 20 мин. 12-кратным кол-вом 0,002%-ного р-ра ацетата Ca (в пересчете на $CaCO_3$) при 25°, причем образуются ацетат Mg и $CaSO_4$. Высушенный продукт обладает повышенной устойчивостью к потере блеска. Аналогично АЦ-54 с содержанием 0,0435% $MgSO_4$ промывают при 25° 0,006%-ным р-ром $Ca(HCO_3)_2$ или свежеосажденные хлопья ацетата Ц, содержащего разб. CH_3COOH и несколько десятых долей процента $MgSO_4$, промывают 1,5 часа в противотоке 0,006%-ным р-ром $Ca(HCO_3)$ (в пересчете на $CaCO_3$) при 55° и получают продукт, свободный от $MgSO_4$ и CH_3COOH. Ю. В.

59498 П. **Способ и аппаратура для сушки многослойных гидратцеллюлозных пленок.** (Procédé et dispositif de séchage de pellicules de cellulose régénérée, en plusieurs couches superposées) [La Cellophane Soc. An.]. Франц. пат. 1126902, 4.12.56

Предложен высокопроизводительный способ одновременной сушки нескольких слоев набухшей пленки из регенерированной целлюлозы с промежуточным механич. разделением этих слоев при прохождении через сушилку и последующим их соединением для окончательного высушивания. Напр., одновременная сушка двухслойных гидратцеллюлозных пленок может осуществляться на роликовой системе сушилки с зигзагообразным (или шахматным) расположением осей роликов в виде двух горизонтальных рядов с двухкратным промежуточным разделением этих слоев путем пропускания одного слоя от одного ролика на следующий, расположенный в том же горизонтальном ряду, при одновременном пропускании другого слоя вокруг, ниже или выше расположенных роликов. Разделенные слои снова соединяются в конце той же роликовой системы. Двухслойные гидратцеллюлозные пленки могут высушиваться при прохождении через эту роликовую систему с однократным промежуточным разделением слоев посредством двух направляющих роликов меньшего диаметра, отклоняющих слои друг от друга. После прохождения через направляющие ролики слои снова соединяются на ролике, расположенном над вышеописанной роликовой системой. Трехслойные гидратцеллюлозные пленки также высушиваются при прохождении через такую же роликовую систему сушилки, но с двухкратным промежуточным разделением сначала одного наружного слоя, а затем второго наружного слоя путем пропускания каждого из них через ролики того же ядра. Одновременная сушка нескольких слоев

такой пленки может осуществляться также после предварительной пропитки р-ром в-ва, снижающего адгезию этих слоев друг к другу. Способ одновременной сушки многослойных гидратцеллюлозных пленок применим также для пленок другого хим. состава.

В. Федоров

59499 П. **Способ обработки свежесформованного искусственного волокна.** **Сумитани Синдзо.** Японск. пат. 1413, 3.03.55

Нити штапельного волокна из осадительной ванны проходят через систему роликов, при этом с них почти полностью стекает р-р ванны, собираются в жгут и через два диска направляются в башню, снабженную патрубками для подачи пара и горячей воды. Сверху противотоком к нити в башню подается горячая вода с т-рой 80—90°, и перпендикулярно движению нити подается пар. При этом заканчивается процесс регенерации целлюлозы и почти полностью смывается с волокна осадительная ванна. Так как вода стекает по нитям, ее расход очень мал. Образовавшийся разб. р-р собирается внизу и после упаривания может быть использован в качестве осадительной ванны. Выделяющиеся газы (H_2S и CS_2) отводятся от верхней части башни и направляются на регенерацию. Предложенный способ дает значительную экономию химикатов и тепла.

Ким Хван

59500 П. **Аппарат для одновременного концентрирования осадительной ванны и отработанной щелочи вискозного производства.** **Сумитани Синдзо.** Японск. пат. 6265, 7.09.55

Выпарная установка состоит из двух частей: одна часть выполнена из железа и предназначена для концентрирования р-ров щелочи, вторая часть выполнена из сплава свинца или свинца (против коррозии свинца H_2S, поверхность покрыта хим. устойчивым синтетич. материалом) и предназначена для концентрирования осадительной ванны. 1-я часть установки состоит из испарителя, соединенного с подогревателем. Отработанная щелочь подается в испаритель и затем поступает в подогреватель, куда подается пар высокого давления. Щелочь кипит, и выделяющийся пар из испарителя поступает в подогреватель второй части установки, куда из второго испарителя поступает р-р осадительной ванны. Пары, образующиеся во второй части установки, при концентрировании осадительной ванны поступают в конденсатор. При этом снижается расход пара и охлаждающей воды в конденсаторе.

Ким Хван

59501 П. **Формование волокна из ацетилцеллюлозы.** **Хорио Масао, Киндзё Такаси** [Дзайдан ходзин нихон кагаку сэнъи канкюсё]. Японск. пат. 2162, 30.03.55

Для улучшения перемоточной способности ацетатного волокна формования проводят через фильеры с неравномерно расположенными отверстиями. К фильере подведен распылитель теплого воздуха так, что скорость испарения р-рителя в различных точках волокна различна, благодаря чему образуется волокно с неровной поверхностью.

Ким Хван

59502 П. **Улучшенный способ придания нерастворимости искусственным белковым волокнам.** **Дейвидсон, Мак-Гиллаврей** (Improvements in or relating to a method for insolubilising artificial filaments, threads, fibres and the like obtained by the spinning of solutions of proteins. **Davidson Walter Lamb, McGillivrav Roy**) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 741497, 7.12.55

Спряденное волокно обрабатывают р-рами $Al_2(SO_4)_3$, полимерного метафосфата Na или цирконилсульфата натрия, затем р-ром CH_2O (pH 0,5—1,5), сушат при т-ре $< 100°$ в свободном или натянутом состоянии и нагревают при 140—180°. Нерастворимым считается волокно, устойчивое при 97° к действию р-ра, содержащего 0,1% H_2SO_4 и 0,25% Na_2SO_4, при погружении на 90 мин. Напр., основной р-р белка земляного ореха продавливается в водн. р-р, содержащий 2% H_2SO_4 и 24% Na_2SO_4 и имеющий т-ру 30°. Вытянутое в процессе прядения волокно подвергается релаксации при 25° в ванне, содержащей 22% Na_2SO_4 и 2,5% NaCl (pH 8—9). Затем волокно обрабатывают р-ром, содержащим 20% Na_2SO_4 и 2,5% NaCl (pH 6) в течение 5 мин. и 10%-ным р-ром $Al_2(SO_4)_3$, имеющим pH 3,3 (добавка NaOH или $NaBO_3$) в течение 5 мин. при 50°, затем волокно полностью промывают от солей большим объемом воды, обрабатывают 10%-ным р-ром CH_2O при pH 3,5 в течение 3 мин. при 50°, и 10%-ным р-ром CH_2O при pH 1 (добавка HCl). Сушку волокна производят при 80°, после чего следует термообработка при 160° в течение 30 мин. Полученное волокно имеет прочность в сухом состоянии 10—12 *кг/мм²* при 21° и 65% относительной влажности, и 4—6 *кг/мм²* в мокром состоянии. Прочность волокна почти не изменяется при кипячении в течение 90 мин. в р-ре 0,1% H_2SO_4 и 0,25% Na_2SO_4.

А. Волохина

59503 П. **Придание волокнам из поливинилового спирта и других полимеров сходства с натуральной шерстью.** **Табе, Моримото, Осуги** (**Tanabe Kenichi, Morimoto Osamu, Osudi Tetsuro**) [Курасики рейон кабусики кайся]. Японск. пат. 7910, 29.10.55

После термообработки волокна из поливинилового спирта и другие волокна обрабатывают соединением, содержащим карбонильные группы (напр., метилглиоксаль, фенилглиоксаль или левулиновый альдегид), затем NH_3 или амином (напр., метиламином, этилендиамином, гидразином, мочевиной, дициандиамидом или ароматич. амином). Полученные волокна окрашиваются красителями для хлопкового волокна.

Э. Т.

59504 П. **Применение искусственных волокон, содержащих активированный уголь, для адсорбции.** **Линденмейер** (Vervendung von aktivkohlehaltigen Kunstspinnfasern zur Adsorption. **Lindenmeyer Julius**). Пат. ФРГ 950005, 4.11.56

Полученные по способу, описанному в пат. ФРГ 946181 (РЖХим, 1958, 42052), изделия из искусств. волокна, содержащие активированный уголь, предлагается применять для изготовления масок противогазов и одежды, для улавливания летучих р-рителей, для обесцвечивания жидкостей (сахарного сиропа, масел. и др.), а также для любых других процессов, в которых применяется активированный уголь или подобные в-ва.

С. Савин

См. также: Методы получения высокомолекулярных соединений 59239. Полиэтилен 59253, 59255. Поливиниловый спирт 59267. Полиамиды 59280, 59323, 59784. Сополимеры акрилонитрила 59312, 59314, 59766. Св-ва полипропилена 59718. Нити из тетрафторэтилена 59339. Структура целлюлозных волокон 59538. Обработка волокна 59313. Применение волокон 59293. Цветные р-ции капролактама 57242.

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

59505. **Современная лесная биржа.** **Клемм** (Examples of modern woodyards. **Klemm K. H.**), Paper Trade J., 1957, 141, № 37, 52—54 (англ.)

Описана одна из современных лесных бирж. Приведены технологич. схемы обработки древесины (Д), в частности сплавной, на бирже, в зависимости от возраста Д и вида ее переработки. Перед окоркой Д запаривают. Используется хранение Д под водой. А. З.

59506. **Механизированная сортировка древесины. Пертоваара** (Puutavaran erottelutyö koneellistuu. Pertovaara Heikki), Paperi ja puu, 1957, 39, № 12, 581—587 (финск.; рез. англ.)

Хорошо механизирована сортировка короткого целлюлозного баланса от длинной древесины и сортировка древесины, поступающей на лесопильные з-ды средней мощности. Бревна (Б), идущие вдоль транспортера, механически сортируются на 10 и больше размеров, из машины они выталкиваются гидравлически или механически, фотоэлемент подсчитывает число Б и их длину. Один человек, управляющий установкой, обеспечивает производительность 250—350 Б в час. Метод применим и для сортировки древесины, находящейся в воде. При сортировании на воде по возможности сортировка производится в поперечном к длине Б направлении. Многоканальная сортировочная машина такого типа работает в Канаде, но механизация сортировки здесь недостаточна. Предложен проект машины с более полной механизацией, с производительностью 1200—1500 (до 1800) Б в час. Из резюме автора

59507. **Значение выдержки древесины. Риц** (Importance of seasoning. Rietz R. C.), South. Lumberman, 1957, 195, № 2441, 97—99 (англ.)

В зависимости от целевого назначения древесина (Д) должна быть более или менее выдержанной. Приведены оптимальные условия влажности Д для различных целей и диаграмма равновесия влажности Д и относительной влажности окружающего воздуха. Е. Гурвич

59508. **Древесина разного происхождения для производства целлюлозы. Хёпнер** (Zellstoffholz aus aller Welt. Höpner Theodor), Das Papier, 1958, 12, № 5-6, 92—100 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованы микроструктура, содержание экстрактивных в-в и лигнина (Л), пригодность к сульфатной варке и качество получаемой целлюлозы (Ц) для 60 образцов древесины (Д) тропич. пород, полученных из центральной Африки, Южной Америки и Индонезии. В среднем тяжелые и легкие породы имеют: уд. в. 0,90 и 0,22; объем, занимаемый клеточной стенкой, 67,0 и 14,0%; содержание Л 29,0 и 24,1%; длина волокна (В) 1,8 и 1,6 *мм*; диаметр В 19 и 32 μ; толщина клеточной стенки 8 и 2,4 μ; выход беленой Ц 45,7 и 47,9%; впитывающая способность листа Ц 96 и 22 (высота подъема); степень размола по Шоппер — Риглеру за 30 мин. 25 и 49°. У В бамбука отношение длины В к его поперечнику ~210, у остальных пород меньше. Как сырье для Ц Д многих тропич. пород сходна с Д тополя и ели, из нее могут быть получены хорошие, в том числе и спец. Ц, Д легких пород несколько легче варится по сульфатному методу, чем Д плотных пород. А. Закощиков

59509. **Липа (Tilia grandifolia) как сырье для производства целлюлозы. Маширевич** (Липа (Tilia grandifolia) као сировина за производну целулозе. Маширевић Борђе). Гласник Хем. друштва, 1956, 21, № 3, 171—185 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Приведены результаты исследований физ. свойств и хим. состава древесины липы (ДЛ) (*Tilia grandifolia*). Длина волокон ДЛ близка к таковой *Populus nigra*, но несколько уступает длине волокон *Populus canadensis*. Для ДЛ характерен высокий (51—54%) выход целлюлозы по сульфитному и сульфатному методам. Механич. свойства неотбеленной сульфит- и сульфат-Ц близки к свойствам Ц из *Populus canadensis* и превосходят свойства буковой Ц. Проведены в заводских условиях варка и отбелка Ц из ДЛ и получение из Ц бумаги с различным весом 1 $м^2$ и содержанием золы. Замена 50% хвойной Ц на Ц из ДЛ не вызывала ухудшения или каких-либо затруднений при произ-ве бумаги. Из резюме автора

59510. **Варка и предгидролиз. Порфир** (Lessivage et préhydrolyse. Porphyre J.-A.), Papeterie, 1958, 80, № 2, 94—95 (франц.)

Приведен тепловой баланс варки соломы (который может быть распространен на другие подобные виды сырья): при выходе небеленой целлюлозы 42%, общей продолжительности варки 9 час., разбавлении 5 и плотности загрузки в варочном котле 100 *кг/м³* (производительность варочного котла емк. 60 *м³* составляет 2520 *кг*), расход пара 5,158 *кг/кг* целлюлозы. Тепловой баланс можно улучшить, работая при более низких давлениях, бо́льшей продолжительности варки и ме́ньшем разбавлении. Ю. Вендельштейн

59511. **Измерение pH кислоты в сульфитноцеллюлозном варочном котле. Станнерс, Ингрубер** (The measurement of pH in a mill sulphite digester. Stanners L. N., Ingruber O. V.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № 1, 89—93 (англ.)

Описана установка для измерения pH варочной к-ты в котле объемом 189 *м³* при рабочем давл. 6,3 *кГ/см²*, оборудованного усиленной циркуляционной системой. Значения pH к-ты замеряли потенциометрами, помещенными в проточных карманах в трех точках: у сдувочного штуцера в верхнем конусе котла, вблизи термометра в нижнем конусе и в циркуляционной системе. На pH варочной к-ты оказывают влияние т-ра варки, кислые продукты р-ции и процесс сдувки газов. Повышение т-ры на 10° увеличивает pH на 0,12. А. Соколова

59512. **Баланс пара и энергия в целлюлозно-бумажной промышленности. Арнольд** (Steam and power balance in the pulp and paper industry. Arnold H. R.), Tappi, 1957, 40, № 8, A183—A184 (англ.)

59513. **Снижение производственных затрат в результате перехода на выработку целлюлозы высокого выхода (из опыта целлюлозного завода «Кехра»). Качанов Я. М.**, Бум. пром-сть, 1958, № 3, 21—22

Мощность з-да по варке увеличена на 17%, значительно сокращен расход щелока и снижен расход пара на варку. Уменьшение уд. норм расхода баланса, хим. в-в, пара и т. д. обусловило снижение себестоимости 1 *т* целлюлозы на 12—13%. Ю. Ч.

59514. **Зависимость выхода щепы для целлюлозных заводов от размеров пиловочника. Креймер** (Yield of pine pulp chips by sawlog size. Kramer Paul R.), Forest Prod J., 1957, 7, № 12, A31—A32 (англ.)

Изучение выхода щепы для целлюлозного произ-ва из отходов лесопиления на лесопильном з-де средней мощности показало, что он увеличивается с уменьшением диаметра пиловочника. А. З.

59515. **Сушка древесной щепы в фонтанирующей струе. Кауан, Питерсон, Осберг** (Drying of wood chips in a spouted bed. Cowan C. B., Peterson W. S., Osberg G. L.), Pulp anw Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 13, 138—142 (англ.)

Приведены результаты лабор. опытов сушки древесной щепы (Щ) в токе фонтанирующего горячего воздуха (аэрофонтанная сушка). Необходимость в сушке щепы (Щ) с влажностью ~150% на сухой вес возникает при ж.-д. перевозках Щ на большие расстояния. В трубе диам. 60 *см* может высушиваться щепа длиной до 100 *мм*. Щепа размером 15—16 *мм* в трубе с диам. 30 *см* высушивается за 2—5 мин. от 150 до 50% влажности при т-ре поступающего в трубу воздуха 593°. Т-ра Щ при сушке увеличивается на 21°, а т-ра воздуха, выходящего из трубы, понижается на 360°. Для трубы диам. 61 *см* и длиной 183 *см* производительность равна 330 *кг/час*. К. п. д. сушилки ~53%. А. Закощиков

59516. Проблема центробежной очистки и пути ее решения. Хогенкамп, Ульрих (Rohrschleuderprobleme und Wege zu ihrer Lösung. Hogenkamp Heinz, Ulrich J. C.), Wochenbl. Papierfabr., 1957, 85, № 19, 735—740 (нем.)

Рассмотрены теоретич. положения очистки волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном произ-ве на вихревых очистителях центробежного действия. С. И.

59517. Процесс сортирования волокнистых суспензий. II. Стенберг, Кубат (Sortieren von Faserstoffsuspencionen. II. Steenberg Börje, Kubat Josef), Das Papier, 1956, 10, № 11—12, 227—232 (нем.; рез. англ., франц.)

Ранее авторы опубликовали основные положения статистич. теории сортирования, позволяющей рассчитать конц-ию и состав волокна в разных частях сортировки. В статье сравниваются расчеты по этой теории с результатами опытов на модели сортировки, состоящей из двух камер и вибратора. Показано значение и практическое использование эффекта обратного потока. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 23491.

Г. Брахман

59518. Изучение поведения мелочи (нулевого волокна) в целлюлозах для искусственного шелка. Часть I. Трейбер, Стеннус, Ренстрём (Zur Kenntnis des Verhaltens von Null-Fasern in Kunstseidenzellstoffen. Teil 1. Treiber E., Stenius A. S.' son, Rehnström J.), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 3, 55—60 (нем.; рез. шведск., англ.)

Приведены сведения о свойствах мелочи (нулевого волокна) (М) — о свойствах смолы, содержащейся в М, влиянии М на механич. свойства полотна бумаги во влажном состоянии, о содержании в М клеток сердцевинных лучей, в которых содержится наибольшее кол-во смолы, об особенностях состава М и т. д. Исследован состав сахаров, образующихся при гидролизе М. Найдено, что в гидролизатах М из хвойной целлюлозы (Ц) содержится 5% маннозы, 4% ксилозы и $<1,0\%$ арабинозы (в процентах от общего содержания сахаров). В М из буковой Ц найдено 1,3% маннозы и 4,6% ксилозы. При изучении «плотности» целлюлозы методом Яйме в образцах М из хвойной древесины обнаружена только рыхлая структура, в образцах М из бука наряду с рыхлыми наблюдались и участки ориентированного расположения фибрилл. Установлено, что содержание М на лицевой поверхности листа приблизительно на 30% больше, чем на сеточной стороне.

А. Закощиков

59519. Новый завод сульфитной целлюлозы Weyerhaeuser Co. Браун (Weyerhaeuser gives the industry its first new sulphite mill in twenty years. Brown J. C.), Paper Trade, J., 1957, 141, № 21, 25—32 (англ.)

Весной 1957 г. начал работать новый з-д сульфитной целлюлозы фирмы Weyerhaeuser Timber Co. близ Космополиса, Вашингтон. З-д ведет варки на варочной к-те с Mg-основанием. Суточная производительность 400 *т* целлюлозы при общем числе рабочих 250 чел. Котлы работают с вымыванием целлюлозы после варки. Отбелка 3-ступенчатая по схеме хлорирование — щел. промывка — отбелка гипохлоритом натрия. А. З.

59520. Потери давления, связанные с трением при транспортировке расплавленной серы по трубопроводам. Баттерруэрт (Friction loss of molten sulphur in pipe. Butterworth C. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № 1, 88 (англ.)

Предложена номограмма для определения падения давления при перекачивании расплавленной серы на сульфит-целлюлозных з-дах по стандартным железным трубам различных диаметров. При расчете приняты: вязкость серы 8 *спуаз* при т-ре 120—150°, плотность 1,8 *г/см*^{3}.

А. Сафьян

59521. Получение сернистого газа путем обжига колчедана на предприятии Abitibi Power & Paper Co. Пирс, Балджер (Sulphur dioxide from pyrite roasting at Abitibi's Thunder Bay Division. Pearce M. W., Bulger W. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № 1, 83—86 (англ.)

Описаны технологич. процесс и оборудование з-да для обжига колчедана (К) для получения SO_2. В сутки сжигается 21 *т* К. В виде измельченных флотационных хвостов (влажность 2—3%; содержание S 49%) К поступает через 200-*т* бункер в смесительный бак, оборудованный мешалками, где К разбавляют на 20% водой. Смесь подают насосами в реактор (Р), нижний конус которого является воздушной камерой, куда нагнетают турбокомпрессором воздух со скоростью 62 *м*^{3}*/мин* при давл. 0,42 *ати* через 112 сопел и фурм; воздух проходит через подушку из песка или огарка толщиной 0,9 *м*, поддерживая ее во взвешенном состоянии. Смесь К с водой распыляют непосредственно над подушкой, т-ра в Р не должна падать ниже $\sim 590°$ во избежание спекания несгоревших или частично сгоревших частиц К. Р оборудован нефтяной горелкой для зажигания печи. В дальнейшем т-ра поддерживается теплом, выделяющимся при р-ции. SO_2 по облицованному сталью газоходу попадает в два циклона, где отделяется $\sim 95\%$ твердых частиц, улавливаемых водой в гасильных чанах. SO_2, охлажденный в скруббере Peabody с 870 до 30°, с крепостью 13,5% поступает в кислотный цех. З-дом управляет один оператор при помощи автоматич. устройства фирмы Фоксборо. Приведена схема.

А. Соколова

59522. Новый целлюлозный завод в Джесап (Rayonier's newest mill formally opened in Jesup, Ga.—), Paper Trade J., 1958, 142, № 3, 24—26 (англ.)

В Джесап пущен второй целлюлозный з-д Rayonier Unit B, конструктивно представляющий собой «зеркальное подобие» з-да Rayonier Unit A, действующего с 1954 г. там же. Технологич. процесс обоих з-дов отличается большой гибкостью; з-ды могут работать, выпуская одну и ту же продукцию, или же один з-д может производить целлюлозу (Ц) для бумажной пром-сти, а другой выпускать спец. новый вид Ц для произ-ва высококачеств. вискозного корда. Общая производительность з-дов А и В $\sim 915\,000$ *т* в год.

Ю. Чельцова

59523. Использование хвойной и лиственной древесины на целлюлозно-бумажном предприятии Thurso Pulp and Paper Co. Инглис (The utilization of soft and hardwoods at Thurso Pulp and Paper. Inglis Fred), Canad. Pulp and Paper Ind., 1958, 11, № 1, 10—14 (англ.)

Новый целлюлозный з-д Thurso Pulp and Paper Co. (Квебек, близ Оттавы) производительностью 200 *т/сутки* вырабатывает высокосортную беленую сульфатную целлюлозу из смеси лиственных (60%) и хвойных пород (40%). З-д перерабатывает отходы лесопильного и фанерного з-дов для произ-ва целлюлозы. Описаны технологич. схемы и оборудование древесного, варочного, отбельного цехов, цеха регенерации и паросиловой станции, работающей на древесных отходах.

С. Иванов

59524. Современное состояние технологии производства древесной массы. Дёйчман (L'attuale situazione della tecnica di produzione della pastalegno. Deutschmann E.), Ind. carta, 1957, 11, № 3, 31—39 (итал.)

Обзор, основывающийся преимущественно на германской практике.

М. Н.

59525. Попытка характеристики мелкой фракции древесной массы путем определения удельной поверхности. Брехт, Шанц (Versuch zur Kennzeichnung von Holzschliff — Feinstoffen durch Ermitt-

lung ihrer spezifischen Oberfläche. Brecht Walter, Schanz Daniel), Wochenbl. Papierfabr., 1957, 85, № 23, 891—898 (нем.)

Сообщено о применении метода Робертсона и Мейсон, использующих ур-ние Козеньи — Карман, для определения уд. поверхности частиц (ослизненных, набухших и порошкообразных, мучнистых) наиболее мелкой фракции древесной массы, в значительной степени определяющих свойства бумаги. Метод использует установленную Козеньи — Карман зависимость между кол-вом протекающей жидкости и размерами пор. Приведено описание прибора. Предварительные опыты дали обнадеживающие результаты. А. Попов

59526. **Новые условия на древесномассной бумажной фабрике Gould Paper Co. Снайдер** (New life for groundwood pulp mills. Snyder Kenneth L.), Instrumentation, 1957, **10**, № 6, 18—20 (англ.)

Бумажная ф-ка, вырабатывающая древесную массу (ДМ) из хвойной древесины (Д) для бумаги, испытывала затруднения из-за недостатка сырья. Ф-ка переоборудована для получения ДМ из лиственной Д. Новое оборудование, поставленное фирмой Братья Бауэр и Ко., состоит из весов для взвешивания Д, вращающихся варочных котлов, двудисковых рафинеров и системы сортировок различной конструкции. Управление процессом полностью автоматизировано. Намечено дооборудование ф-ки для увеличения выработки бумаги на 50%. А. З.

59527. **Современное оборудование для сортирования древесной массы. Клемм** (Modern equipment for screening groundwood. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1958, **142**, № 3, 28—32, 34, 36—38 (англ.)

Описано очистное оборудование различных систем, применяемое в древесно-массном произ-ве: сортировки первой ступени — Ковэна, Ватерус — Могавк, Роттром, проточные сортировки Войта, Ватерус Гидрофойл; сортировки для последующих ступеней очистки (центробежные, Джонсона, вибрационные, вихревые очистители и др.). Приведены данные о технич. характеристиках оборудования, производительности, потреблении мощности и пр. С. Иванов

59528. **Системы использования оборотных вод древесно-массного производства. Клемм** (Groundwood mill white-water systems. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1958, **142**, № 1, 30—32, 34 (англ.)

Рассмотрены вопросы: потребления воды, содержания тепла в отходящих водах и баланс тепла при произ-ве древесной массы, а также технологич. схемы использования оборотных вод и контроль за слизеобразованием. С. Иванов

59529. **Давление при дефибрировании и окружная скорость как средство повышения производительности дефибреров. Брехт, Вейсс** (Schleifdruck und Umfangsgeschwindigkeit als Mittel zur Leistungssteigerung von Holzschleifern. Brecht Walter, Weiß Hormann), Das Papier, 1958, **12**, № 1—2, 1—8, 9 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследован процесс дефибрирования на дефибрере (Д) с диаметром камня 100 *см* и шириной 30 *см* при переменном уд. давл. 0,9—18,5 *кГ*/*см*² и переменной окружной скорости камня 8—18 *м*/*сек*. Показана возможность увеличения производительности Д за счет повышения уд. давления при дефибрировании; качество массы сохраняется постоянным при менее острой насечке камня. Полученные зависимости не могут быть непосредственно перенесены на дефибреры, применяемые в пром-сти. С. Иванов

59530. **Три способа регенерации химических реагентов при нейтральной сульфитной полухимической варке целлюлозы. Шаффер** (Three commercial processes now available for NSSC recovery. Shaffer M. R.), Paper Trade J., 1958, **142**, № 5, 36—42 (англ.)

Описаны три способа регенерации хим. реагентов при произ-ве полуцеллюлозы (Ц): 1) Mead-процесс, по которому отработанный щелок (ОЩ) карбонизуют в токе отходящих газов с последующим окислением H_2S до SO_2, поглощаемого р-ром Na_2CO_3, получаемым на 1-й стадии. 2) процесс Ин-та химии бумаги, при котором S не регенерируют и недостатком которого является частичное образование $Na_2S_2O_3$, ведущее к хим. потерям и затруднениям при отбелке Ц. При осуществлении регенерации H_2S данный процесс может иметь преимущество как менее сложный. 3) процесс Western Precipitation, по которому ОЩ сгущают до высокой конц-ии и выкристаллизовывают Na_2CO_3. Маточный р-р присоединяют к новым порциям ОЩ, стабилизируя сульфид окислением. Ю. Чельцова

59531. **Новая система для непрерывной варки целлюлозы и полуцеллюлозы. Дьюрант** (New continuous cooking system for chemical and semi-chemical pulps. Durant L. G.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 25, 44—49 (англ.)

Щепа (Щ) из бункера через многолопастной питатель Конди поступает в паровую зону аппарата для пропитки. Щепа пропаривается несколько минут при давлении выше атмосферного при удалении неконденсирующихся газов. Далее пропаренная Щ проходит пропиточную зону (ПЗ), разделенную на 4 зоны, в которые поступает свежая варочная жидкость (ВЖ), с повышающейся в каждой следующей зоне конц-ией. Из ПЗ пропитанную Щ и щелок скребковым разгружателем и насосом подают в дренажный аппарат (ДА); часть стекающего щелока через сборник возвращают в ПЗ. Из ДА пропитанная Щ с небольшим кол-вом свободной ВЖ поступает в варочный котел (ВК). Длительность варки легкобелимой хвойной сульфатной целлюлозы ~30 мин. Из ВК через разгружатель и эжектор системы Конди масса выдувается в сцежу. В процессе Конди предусмотрено регулирование подачи Щ, регулирование конц-ии ВЖ, т-ры и скорости подачи длительности варки. Указано, что процесс обеспечивает получение более однородной целлюлозы улучшенного качества и снижение расходов на оборудование и здания. Приведены схема процесса и схема многолопастного разгружателя. М. Цыпкина

59532. **Полузаводские испытания по производству полуцеллюлозы из камыша натронным непрерывным способом. Видерман** (Incercări semiindustriale privind fabricarea pastelor semichimice natron din stuf, într-o instalaţie cu fierbere continuă, la presiune atmosferică. Wiedermann A.), Celuloza şi hîrtie, 1958, **7**, № 2, 56—63 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Описаны результаты опытов непрерывной полухим. варки полуцеллюлозы из камыша на полузаводской установке. Дан анализ условий варки, уточнены технологич. показатели процесса и приведены механич. характеристики получаемой полуцеллюлозы. Из резюме автора

59533. **Изучение обмена радиоактивной серы и растворения сульфированного лигнина (при варке). Резанович, Аллен, Мейсон** (Radioactive sulphur exchange and solubilization studies of sulphonated lignin. Rezanowich A., Allen G. A., Mason S. G.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, **58**, № 11, 153—159 (англ.)

Образцы перйодатного лигнина (Л), выделенного из еловой древесины, были подвергнуты вторичной сульфитной варке с варочной к-той, содержавшей изотоп S^{35} в виде $S^{35}O_2$. Исследован обмен обычной серы в Л на S^{35}. В течение первых нескольких часов содержание S^{35} в Л увеличивалось, при дальнейшей варке

до 20 час. не изменялось. Обменивалось 7—38% S от ее первоначального содержания в Л; кол-во обмениваемой S не зависело от содержания S в Л до варки. Показано, что сульфирование Л проходит неравномерно и содержание S в Л с наименьшей и наибольшей степенью сульфирования может различаться в 6 раз. Длительность варки, необходимой для растворения Л, линейно уменьшается с увеличением первоначального содержания S в Л. Отмечена пригодность методики для изучения сульфитной и сульфатной варок древесины.

А. Закощиков

59534. **Характеристика беленых целлюлоз по экстрактам, полученным их обработкой горячей щелочью. Клейнерт, Длоугая** (Characterization of bleached pulps by their hot alkali extractives. Kleinert Theodor N., Dlouhy Rose-Marie), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, **59**, № 2, 67—72 (англ.)

Показано, что растворимость (Р) беленой целлюлозы (Ц) при кипячении ее в 1%-ном р-ре NaOH в течение 6 час. на 45—119,5% превышает Р, достигнутую при часовой обработке. Р обратно пропорциональна медному числу (МЧ). Не замечено изменения в общем кол-ве редуцирующих групп исходной Ц и Ц после ее обработки (0,54—1,11 и 0,49—1,14 соответственно). При кипячении в течение 6 час. удаляется 61,7—64,3% редуцирующих в-в (РВ), присутствующих в исходной вискозной Ц, 48,7—57,4% — из ацетил-Ц, 30% из беленой крафт-Ц. Высокий коэф. сгорания (CO_2/O_2) подтверждает происходящее при отбелке заметное окисление углеводов. Белизна Ц после экстрагирования была ниже, чем в исходной Ц (82—91,5% и 85,2—93,5% соответственно). Не найдено связи между потерей белизны и МЧ экстрагированной Ц. Максим. абсорбция света экстрактом в УФ-части спектра наблюдалась при длине волны 280—290 *мμ*.

А. Сафьян

59535. **Сушка и упаковка в кипы древесной целлюлозы. Копп** (Drying and baling of wood pulp. Kopp George J.), Tappi, 1957, **40**, № 6, A222—A224 (англ.)

Разработана и испытана в полузаводских условиях установка производительностью 50 *т/сутки* для подготовки целлюлозы (Ц) к транспортировке, отличающаяся экономичностью и простотой. Сгущенную до 15% Ц подают конвейером к винтовому прессу и после прессования разрыхляют в дисковой мельнице с зубчатой поверхностью плит. Полученную «пушонку» сушат во вращающемся барабане, охлаждают в циклоне и упаковывают в кипы на автоматич. гидропрессе при давл. 350 *ат*. Первая промышленная установка производительностью 250 *т/сутки* сооружается при з-де в г. Монтана. Приведены данные о свойствах Ц до и после обработки.

С. Иванов

59536. **Механизм периодатного окисления целлюлозы. Невелл** (The mechanism of the oxidation of cellulose by periodate. Nevell T. P.), J. Text. Inst. Trans., 1957, **48**, № 12, 484—494 (англ.)

На основе изучения влияния т-ры, электролитов и pH на скорость окисления целлюлозы $NaJO_4$ установлено, что р-ция протекает с образованием промежуточного комплекса, который распадается на продукты окисления с более замедленной скоростью. Образованию комплекса содействуют понижение т-ры и введение электролитов в периодатный р-р. Если предположить наличие у комплекса электрич. заряда, то влияние электролита может быть удовлетворительно объяснено теорией мембранного равновесия Доннана. Нерастворимые продукты р-ции (оксицеллюлозы), образующиеся под воздействием периодатного р-ра при pH > 7, резко отличаются по свойствам (адсорбция метиленового голубого, медному числу и показателю вязкости) от таковых, образующихся при pH < 7.

К. Маркузе

59537. **Кадмийгидроокись — этилендиамина как новый бесцветный, растворитель для целлюлозы в водной среде. Яйме, Нейшеффер** (Tri-(en) — Cadmiumhydroxyd als neues farbloses, wäßriges Lösungsmittel für Cellulose. Jayme Georg, Neuschäffer Karlheinz), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3, 62—63 (нем.)

Соединение гидроокиси кадмия с этилендиамином (ЭД) $[Cd(en)_3](OH)_2$, названное «Кадоксен» (Cadoxen), является р-рителем целлюлозы (Ц) при обыкновенной т-ре. Р-ры кадоксена получают насыщением при 0° 20—35%-ных р-ров этилендиамина основной хлористой солью Cd (получаемой осаждением р-ра $CdCl_2$ разб. NH_4OH или гидроокисью кадмия, полученной осаждением $Cd(NO_3)_2$ р-ром NaOH). При содержании в р-ре (по весу) 6,5% Cd и 27,9% ЭД при 20° реактив растворяет 4,5—5% Ц со степенью полимеризации ~ 670. Более просто реактив готовят встряхиванием CdO с 10-кратным избытком 30%-ного р-ра ЭД в течение 15 мин. при 20°. Избыток CdO отделяют центрифугированием. Р-р, содержащий ~ 4,5% Cd, может растворять ~ 3% (по весу) Ц. Р-р бесцветен, прозрачен, с высокой вязкостью. Кадоксен растворяет сульфатную Ц при частичном растворении лигнина с образованием р-ров желтого или коричневого цвета. Кадоксен предложен для аналитич. целей (определение растворимости, оптич. исследования цвета и прозрачности р-ров целлюлозы, определение вязкости и т. д.).

А. Закощиков

59538. **Ультратекстура волокнистых веществ. Хесс** (Die Ultratextur von Faserstoffen. Hess Kurt), Das Papier, 1957, **11**, № 23—24, 553—558, 559—562 (нем.; рез. англ., франц.)

Доклад на заседании Об-ва химиков и инженеров целлюлозной пром-сти 15 июня 1957 г. в Гейдельберге. Исследованием в электронном микроскопе природных и синтетич., полученных с большой вытяжкой целлюлозных волокон, металлизированных J или Tl, показано наличие периодичности в отложениях металлов по длине волокна. Кривые распределения затемнений записаны фотометрически. Методика была изменена таким образом, чтобы отложения происходили в неупорядоченных участках волокна. В боковом направлении кристаллич. и неупорядоченные участки располагаются на одной высоте. В расположении темных участков наблюдается малая периодичность (80—200 А) и большая (500—800 А). Малая периодичность отражает толщину кристаллич. участков в поперечном направлении, большая — длину их. Периодичность не связана с величиной мол. веса полимера. Связь в поперечном направлении осуществляется взаимодействием обладающих большей энергией неупорядоченных участков. Новые представления использованы для объяснения свойств р-ров высокополимеров и их коагуляции, автор допускает наличие в р-рах ламинарных образований из макромолекул, впоследствии образующих структуру волокна. Наличие периодичности объясняет постоянство соотношения кол-в кристаллич. и аморфной фаз у различных волокон. Хим. р-ции целлюлозы начинаются в неупорядоченных участках и распространяются на кристаллич. участки.

А. Закощиков

59539. **Проблема выпаривания в регенерационном цикле производства нейтральносульфитной полуцеллюлозы. Дедерт, Браун** (Evaporator problems in the NSSC recovery cycle. Dedert William G., Brown J. N.), Paper Trade J., 1958, **142**, № 3, 39—41, South. Pulp and Paper manufacturer, 1958, **21**, № 2, 52, 54 (англ.)

Загипсовывание поверхностей нагрева в выпарных аппаратах, при упаривании отработанных щелоков (Щ), предупреждают применением выпарных аппара-

тов с длинными вертикальными трубами, позволяющих упаривать Щ до 45% сухого в-ва, или же применением интенсивной циркуляции во время выпаривания с увеличением сухих в-в в упаренном Щ до 65%. Упаренные Щ обладают гелеобразной консистенцией, но они тиксотропны. Вопросы коррозии полностью не разрешены. Пары обладают большим коррозийным действием, чем упариваемый Щ (наличие в парах H_2S). В качестве наиболее устойчивых рекомендуются нержавеющие стали марок 304ELC и 416MLC. А. Закощиков

59540. Изучение углеводов, содержащихся в отработанном сульфитном щелоке. Часть 2. Поведение углеводов в процессе сульфитной варки, нейтрализации и сбраживании. Тода, Хамада (Toda Hisaaki, Hamada Tadahira), Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, **11**, № 8, 489—495, 515 (японск.; рез. англ.)

Приведено хроматографич. изучение поведения углеводов при сульфитной варке мягкой и твердой древесины (Д). Показано, что бóльшая часть арабана переходит в р-р, частично гидролизуясь до арабинозы ранее достижения т-ры 100°. При т-рах 100—110° растворяются ксилан, галактан, маннан и глюкан и в р-ре появляются ксилоза и галактоза. При 120—130° арабан в р-ре исчезает, а содержание других полисахаридов достигает максимума. На следующей стадии содержание ксилана, маннана и галактана понижается при одновременном накоплении моносахаридов (МС). При 130° появляется глюкоза, кол-во которой постепенно увеличивается, сохраняя линейную зависимость от времени. В последней стадии кол-во глюкозы достигает 60% от общего содержания МС в щелоке (Щ) из мягкой Д, а в Щ из твердой Д 80% МС занимает ксилоза. Предполагают, что при варке твердой Д глюкан растворяется меньше, чем при варке мягкой Д. Уроновая к-та была открыта в виде следов. Исследовано влияние pH и т-ры на устойчивость различных МС в Щ. При 20° в пределах до 10,5 pH не оказывал никакого влияния на МС, но дальнейшее повышение pH вызывало адсорбцию сахаров на осадках лигносульфоната Са, разложение и эпимеризацию. При более высоких т-рах сахара, в особенности пентозы, стали неустойчивыми в щел. среде неустойчивыми. При кислой р-ции (pH 1,8—7,0) пентозы и гексозы были устойчивы при нагревании при 80° в течение 24 час. или при 100° 6 час. Спирт. брожение протекает лучше при нейтр-ции $Ca(OH)_2$, чем при NaOH и NH_4OH, так как $Ca(OH)_2$ удаляет большее кол-во SO_2. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 33993. Резюме автора

59541. Диаграммы Таппи.— (Tappi data sheets.—), Tappi, 1956, 39, № 7, A134—A142 (англ.)

Приведены диаграммы растворимости SO_2 в насыщ. р-рах бисульфита магния (I) (содержание общей и связанной SO_2 при различном парц. давлении SO_2 над р-рами) и номограммы для т-р 5, 15, 25, 35, 50 и 60° для определения содержания общей и связанной SO_2 в р-рах I, в зависимости от парц. давления SO_2. Указаны источники цифровых материалов, по которым построены диаграммы. А. З.

59542. Производственный контроль качества извести. Струнников Н. А., Бум. пром-сть, 1958, № 3, 12—14

Разработан и внедрен в практику сульфатного з-да «Питкяранта» метод контроля качества извести, получаемой обжигом известняка непосредственно на з-де. Лабор. опытами с соблюдением производственных условий т-ры, времени, состава щелока (Щ) составляют диаграмму зависимости степени каустизации от различного избытка извести для нескольких значений конц-ии в принятом на з-де диапазоне колебаний. По такой диаграмме и данным цеховой лаборатории о конц-ии и проценте каустизации Щ можно быстро определить фактич. избыток извести для каждой варки или в среднем за смену. Дана ф-ла для расчета. Расчетный способ менее трудоемок по сравнению с химическим. Ю. Ч.

59543. Весовое и абсорбционное определение лигнина в целлюлозе и древесине. Лурос, Лёшбрандт (Gravimetric and absorptiometric determination of lignin in pulp and wood. Lorås V., Løschbrandt F. Medd. Papirind. forskningsinst., 1956, № 84, 12 pp., ill.) (англ.; рез. норв.)

См. РЖХим, 1958, 31051

59544. Быстрый упрощенный метод определения толщины волокон целлюлозы. Брейди, Берзинс, Кларк (A rapid, simplified method for determining the coarseness of pulp. Brady C. T., Berzins A., Clark I. d'A), Tappi, 1956, 39, № 1, 40—43 (англ.)

Описана принципиально новая методика определения относительной толщины (Т) целлюлозных волокон (ЦВ) путем подсчета в счетной камере числа пересечений (ЧП) микроскопич. изображений волокон с взаимно перпендикулярными линиями спец. счетной камеры. Общую длину волокон в препарате определяют умножением ЧП на константу пропорциональности, определяемую по ф-ле, для которой приведен подробный математич. вывод. Относительную толщину ЦВ выражают в $м^2$ на 100 $м$ истинной общей длины ЦВ. Приведены сравнительные данные определения Т различных сортов ЦВ методом ТАППИ 232 sm—53 и новым методом. Поскольку новый метод не требует определения длины отдельных волокон, он является более простым и быстрым для выполнения. М. Белецкая

59545. Исследования по искусственному высушиванию древесины. Сообщение I. Новый лабораторный аппарат для исследования процесса сушки в широких пределах температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха. Кольман, Шнейдер (Beiträge zur künstlichen Holztrocknung.— Erste Mitteilung. Ein neuer Laboratoriumstrockner für Trocknungsuntersuchungen in einem weiten Bereich der Temperatur, relativen Feuchtigkeit und Strömungsgeschwindigkeit. Kollmann Franz, Schneider Adolf), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, **15**, № 12, 489—496 (нем.; рез. англ.)

Подробно описано устройство лабор. аппарата для контролируемой сушки древесины, сконструированного в Ин-те исследования древесины Мюнхенского ун-та. Аппарат состоит из сушильной камеры, в которую подается воздух, подогреваемый до желательной т-ры спец. устройствами. Аппарат оборудован устройствами для регулирования т-ры, относительной влажности и скорости движения воздуха, а также устройствами для автоматич. записи протекания процесса сушки. Ю. Чельцова

59546. Теплопроводность. Ламл (Thermal conductivity. Lammle S.), What We are Doing, 1957, № 9, 17—19 (англ.)

Приводится сводка литературных данных о теплопроводности различных листовых целлюлозных материалов, изготовленных из льна, манильской пеньки, шерсти, целлюлозы и некоторых других волокнистых материалов. А. З.

59547. Потребление перманганата целлюлозными материалами. I. Разработка основного метода. II. КАППА-число. III. Зависимость КАППА-числа от содержания лигнина в целлюлозных материалах. Тасман, Берзинь (The permanganate consumption of pulp materials. I. Development of a basic procedure. II. The KAPPA number. III. The relationship of the KAPPA number to the lignin. content of pulp

materials. Tasman J. E., Berzins V.), Tappi, 1957, 40, № 9, 691—695, 695—699, 699—704 (англ.)

I. В связи с затруднениями, возникающими при применении стандартного метода определения перманганатных чисел (ПЧ) Тапни для целлюлоз (Ц), получаемых с высоким выходом и содержащих большое кол-во лигнина (Л), исследовано влияние условий проведения определения на расход перманганата (I). Рекомендованы следующие условия определения ПЧ, пригодные для любых Ц с любым содержанием Л: вес образца 0,5 *г*; 0,1 н. $KMnO_4$ 100 *мл*; начальная конц-ия $KMnO_4$ 0,010 н.; 4,0 н. H_2SO_4 100 *мл*; начальная конц-ия H_2SO_4 0,4 н.; продолжительностью р-ции 10 мин.; т-ра 25°; объем 1,0 н. KJ 20 *мл*; нормальность гипосульфита 0,2 н. Приведена ф-ла для введения поправки $F_t = (0{,}013D) \times K$, в которой F_t — температурная поправка; D — разница т-р данной и 25°; K — ПЧ, определенное при данной т-ре. Если т-ра $< 25°$, поправка имеет знак плюс, при т-ре $> 25°$ — знак минус. При анализе Ц применяют постоянную величину навески и постоянный объем р-ра I, что обеспечивает повышенную точность определения ПЧ от 0° до 200°, в частности за счет увеличения конц-ии I и времени взаимодействия I с Ц.

II. Стандартный метод Тапни не дает линейной зависимости между ПЧ и содержанием Л в Ц, при высоком содержании Л получают заниженные ПЧ. Экспериментально показано, что существует правильная логарифмич. зависимость между конц-ией I и ПЧ, если при определении ПЧ расходуется I $< 80\%$ его начального кол-ва. Зависимость сохраняется для всех Ц — сульфатной, натронной и сульфитной. Предложено вносить в полученные результаты так называемую КАППА-поправку. Коррегированное КАППА-ПЧ получают по ур-нию $K_c = K_u + 0{,}009(C)$, в котором K_c — коррегированное КАППА-ПЧ, K_u — эксперим. найденное ПЧ, равное числу *мл* 0,1 н. I, израсходованного при окислении образца; C — кол-во израсходованного I в % от взятого. Определение КАППА-ПЧ дает хорошо воспроизводимые и точные результаты (ошибка $\pm 3\%$).

III. Между КАППА-ПЧ и содержанием Л в любых целлюлозных продуктах имеется строго линейная зависимость, если содержание Л в Ц $\leqslant 22\%$, а в древесине хвойных пород $\leqslant 15\%$. Содержание Л вычисляют по ур-нию: КАППА-ПЧ $\times$ 0,13 = % Л по методу Класона. Отклонения от прямолинейной зависимости при содержании Л $> 22\%$ в Ц и $> 15\%$ в хвойной Д объясняются присутствием фракции Л, устойчивой к окислению I. А. Закощиков

59548. **Определение альдегидных групп в окисленной целлюлозе. Штреле** (Bestimmung der Aldehydgruppen in oxydierter Cellulose. Ströle Ulrich), Das Papier, 1957, 11, № 19—20, 453—459 (нем.; рез. англ., франц.)

Для определения содержания альдегидных групп (АГ) в окисленных целлюлозах использован метод Вильсона и Пэджетта с применением хлорита (I). Потребление I определяли оксидиметрически титрованием тиосульфатом после предварительной отгонки образующейся ClO_2 продуванием азотом. Показано, что взаимодействие между I и АГ в гетерогенной среде происходит с потреблением на каждую АГ 12 *экв* окислителя. Установлено, что в перйодатоксицеллюлозе почти все карбонилы находятся в форме АГ, в гипобромитоксицеллюлозе, наряду с карбоксильными группами, содержатся лишь кетогруппы (КГ); в нитрооксицеллюлозе и в препаратах, окисленных хлором, помимо карбоксилов, обнаружены и КГ и АГ. Метод открывает 85—90% АГ, остальные не обнаруживаются. См. РЖХим, 1957, 42954. Г. Брахман

59549. **Очистка волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве действием центробежной силы. Хогенкамп** (Reinigen von Faserstoffsuspensionen durch Zentrifugalkräfte. Hogenkamp Heinz), Allgem. Papier-Rundschau, 1957, № 23, 1190, 1191, 1193, 1194 (нем.)

59550. **Факторы, влияющие на склеивание слоев в бумаге, насыщенной латексом. Данлап** (Some factors affecting ply adhesion in latex saturated papers. Dunlap I. R.), Tappi, 1957, 40, № 8, 676—680 (англ.)

Адгезию (А) или сцепление волокон в бумаге (Б) можно повысить насыщением Б р-рами органич. полимеров (П) или латексов (Л). На А оказывают влияние следующие факторы: кол-во и вид П, его А к волокну и расположение волокон в Б. Описан метод испытания А бумаги, насыщенной Л. Найдено, что между кол-вом П в Б и величиной А имеется полулогарифмич. отношение. Приведены попытки объяснения механизма А между Б и Л. С. Иванов

59551. **Физическое и химическое рассмотрение адгезии. Орчон** (The physical and chemical aspects of adhesion. Orchon S.), Tappi, 1957, 40, № 9, A182—A184 (англ.)

Популярно изложены вопросы адгезии, смачивания, значения краевых узлов смачивания, видов хим. связи, составляющих сил Ван-дер-Ваальса и объяснены явления адгезии. Автор показывает, что между адгезией клеящих в-в, применяемых в разных отраслях произ-ва, по отношению к различным материалам — целлюлозе, стеклу, металлу и др.— существуют только колич., но не качеств. различия. А. З.

59552. **Пенение казеина. Миллер** (Frothing of casein. Miller D. J. B.), What We are Doing, 1957, № 9, 13—16 (англ.)

Приведены снимки поверхности листов бумаги, на которой вследствие образования пены в казеиновом покрытии, появился брак — пузыри, лопающиеся после освобождения воздуха («pin holding»). Снимки можно делать как в отраженном свете (увеличение 100×), так и в проходящем после подкраски бумаги (увеличение 30×). А. З.

59553. **Применение манногалактана растительных камедей в бумажной промышленности. Кярня, Нурдман** (Kasvilimat paperiteollisuudessa. Kärnä Anssi, Nordman Lars), Paperi ja puu, 1956, 40, № 2, 45—52, 54—57 (финск.; рез. англ.)

Приведены сведения о хим. составе, структуре и свойствах гумми (Г) из белой акации и представителей рода *Guarea*, методе анализа манногалактанов и влиянии Г и гемицеллюлоз на процесс размола и качество целлюлозы (Ц). Показано, что при добавлении Г выше предела 0,5—0,6% степень повышения прочности бумаги (Б) уменьшается. Г из белой акации было более эффективным по сравнению с Г из *Guarea*. Последнее оказывает бо́льшее влияние на сульфитную Ц, чем на сульфатную, и меньшее влияние на неотбеленную Ц, чем на отбеленную. Удержание Г и его влияние на прочность Ц уменьшаются с понижением степени делигнификации сульфитной и сульфатной Ц. Добавление Г перед размолом несколько замедляет процесс размола. Прочность Б во влажном состоянии, достигнутая посредством внесения манногалактана и буры в лабор. условиях, очень быстро исчезала, что не зависело от более медленного проникания воды в бумагу. Приведены указания для практич. использования растительных Г.

Из резюме авторов

59554. **Равномерность сушки листа в поперечном направлении. Престон-Томас** (Uniformity of drying across a sheet. Preston-Thomas H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № 2, 73—76 (англ.)

Равномерность сушки бумаги (Б) зависит от влажности воздуха; оптимум влажности определяется главным образом т-рой листа и в меньшей степени т-рой воздуха (В). Хотя т-ра листа Б обычно равна 55—85°, оптимум точки росы для входящего В, вероятно, лежит между 30 и 40°. Если скорость В так мала, что точка росы приближается к т-ре листа в какой-либо его точке, неравномерность сушки значительно увеличивается. Можно полагать, что чем выше т-ра листа, тем в меньшей мере сушка Б зависит от т-ры. В. А. З.

59555. **Кинетика процесса контактной сушки (бумаги) при различных режимах. Красников В. В.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 71—79

Рассмотрено влияние основных параметров, характеризующих процесс контактной сушки (КС) отливок из сульфитной небеленой целлюлозы различной толщины при начальной влажности $W_н = 220\%$ и конечной влажности $W_к = 7\%$. С повышением т-ры греющей поверхности $t_{гр}$ от 92 до 121° время КС τ сокращается от 88 до 59 сек. Особенно ускоряется при этом КС в первом периоде (перемещение капиллярной и осмотич. влаги): при увеличении $t_{гр}$ в 1,5 раза интенсивность КС возрастает в 2,4 раза. С увеличением толщины материала δ растет продолжительность как первого периода, так и всего процесса КС; так, увеличение δ вдвое приводит к росту τ в 3 раза. Дальнейшее увеличение δ ведет к еще более непропорциональному росту τ. Влияние δ на τ сказывается только при относительно высоких $t_{гр}$; с понижением $t_{гр}$ это влияние уменьшается и при $t_{гр} \leqslant 70°$ скорость КС в первом периоде практически не зависит от δ. В пределах изменения давления прижатия материала к поверхности нагрева $4{,}5 < P < 16$ *г/см²* этот фактор не оказывает заметного влияния на τ, но в значительной степени влияет на формирование поверхности материала; бумага высокого качества с гладкой поверхностью была получена при $P \geqslant 16$ *г/см²*. Изменение влажности воздуха от 25 до 60% и его т-ры от 12 до 30° не оказало заметного влияния на процесс КС. Обдув отливок воздухом в процессе их сушки оказался эффективным только при низких $t_{гр}$; при $t_{гр} > 65 - 85°$ обдув даже ухудшает КС. С увеличением δ и повышением $t_{гр}$ втрое крит. влагосодержание (соответствующее точке перегиба на кривой скорости сушки) резко снижается до 7—9%. Предложен метод приближенного расчета τ, вытекающий из анализа кривых сушки. А. Ровинский

59556. **Влияние сублимационной сушки на физические свойства бумаги. Маршессо, Лодж, Мейсон** (The effect of sublimation drying on the physical properties of paper. Marchessault R. H., Lodge W. C., Mason S. G.), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 24, 859—869 (англ.; рез. шведск., нем.)

Описаны условия применения сублимационной сушки и влияние ее на внутримеханич. связь волокон в бумаге. Показано, что изменение внутренней связи волокон обусловлено сокращением поверхности и толщины бумажного листа. Установлено, что механич. прочность бумаги сублимационной сушки составляет $^1/_3$—$^1/_2$ от ее величины при воздушной сушке.

Е. Гурвич

59557. **Предотвращение машинной усадки и ее влияние на деформацию [бумаги] при увлажнении. Мейнард, Ньюман** (The prevention of machine shrinkage and its effect on moisture expansion. Maynard C. R. G., Newman J. A. S.), Tappi, 1957, 40, № 7, A177—A180 (англ.)

На бумагу (Б) с помощью двух резиновых дисков, устанавливаемых на гранитный вал обратного пресса, параллельно наносили чернильные полосы и измеряли расстояния между ними оптич. прибором. Установлено, что усадка бумаги (УБ) по ширине начинается при достижении отношения воды к волокну 0,4. При нормальном и слабом натяжении сушильных сукон УБ находилась в пределах 1,0—1,4%, при сильном натяжении сукон была миним. 0,07—0,03%. УБ в поперечном направлении снижается при увеличении натяжения сукон и соответственно снижается деформация Б при увлажнении. Деформацию Б при увлажнении можно снизить более сильным натяжением сушильных сукон, а также установкой расправляющих дуг в промежутках между цилиндрами. У Б, вырабатываемых из массы с жирным размолом, увеличивается натяжение при сушке, чем повышается деформация бумаги. С. Иванов

59558. **Кондиционирование влажности — фактор производительности в бумажных и полиграфических производствах. Пимон** (Le conditionnement d'humidité facteur de productivité dans les techniques papetières et graphiques. Pimont Bernard), Papier, carton et cellulose, 1957, 6, № 4, 102—106 (франц.)

Обзор принципов кондиционирования воздуха и конструкций оборудования для данного процесса. М. Н.

59559. **Технологический баланс бумагоделательной машины. I. Технологический баланс и общие правила его составления. Илиеску, Петря** (Bilanţul tehnologic al unei maşini de fabricat hîrtie. I. Utilitatea bilanţului tehnologic şi regulile generale de întocmire. Iliescu Gh., Petrea G.), Celuloză şi hîrtie, 1958, 7, № 1, 17—21 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Изложены принципы и математич. соотношения, лежащие в основе расчетов при составлении технологич. баланса (ТБ). Приведена форма составления ТБ бумагоделательной машины. Из резюме авторов

59560. **Основной подход к модернизации паросилового хозяйства бумажной фабрики. Хауг** (A fundamental approach to paper mill steam power plant modernization. Haug John R.), Tappi, 1957, 40, № 8, 661—666 (англ.)

59561. **Сравнительные данные о производительности предприятий целлюлозной и бумажной промышленности Европы. Гартнер** (Comparaisons de productivité dans l'industrie européenne des pates et papiers. Gartner Karl), Rev. mesure product., 1957, № 11, 12—38 (франц.)

Приведены данные о потреблении энергии и труда (рабочие часы) на 1 *т* продукции по некоторым странам, о типах продукции (целлюлозы и бумаги), организации предприятий (индивидуализированные произ-ва и комбинаты), методах произ-ва и технич. оборудования, направления в исследовательских работах и др. Ю. Ч.

59562. **Новый вид бумаги для многокрасочной печати. Волкова Т. П., Зосим З. Л.**, Цзаочжи гун-е, 1958, № 2, 17—19 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 31065

59563. **Соотношение между твердостью поверхности и температурой блокирования парафинов (применяемых в бумажной промышленности). Арабян, Марпл, Хайндс** (Relation between surface hardness and blocking temperature for paraffin waxes. Arabian K. G., Marple S., Jr, Hinds G. P., Jr), Tappi, 1956, 39, № 5, 348—352 (англ.)

Выявлено соотношение между твердостью поверхности (ТП) парафиновых восков (ПВ) и т-рой их блокирования (ТБ). Прибор для определения ТП (дюрометр тип А-2) имел датчик — усеченную иглу, находящуюся под пружинной нагрузкой. Установлено, что при т-рах в пределах ~ 21—65,5°, т-ра, при которой некоторые сорта ПВ имеют твердость 40 *кг* на 1 *см²*, в пределах 1,1° совпадала с ТБ этих сортов во-

ска. Из 21 образца продажных ПВ только в трех случаях разница между ТБ, определенной при исследовании ТП, и действительной ТБ превышала 1,1°. Выявление соотношения между ТП и ТБ проведено для выяснения целесообразности изготовления смесей ПВ с пластич. микрокристаллич. воском с т. пл. 60° с содержанием последнего до 40%, применяемых при изготовлении вощеных бумаг. М. Белецкая

59564. **Процесс мелования на бумагоделательной машине. Грисхеймер** (Kimberly — Clark — Mead machine coater process. Griesheimer R. N.), Tappi, 1957, 40, № 8, A153—A154 (англ.)

Способы, разработанные Кимберлей — Кларк и компанией Mead, (способы КСМ) позволяют наносить на бумагу (Б) от 2 до 6,75 *кг* мелового покрытия (П) на сторону (считая на стопу) при скорости машины до 480 *м/мин.* По способу «KCM tandem» П наносят сначала на сеточную, а затем на лицевую сторону Б. По второму способу П наносят одновременно на обе стороны Б. Описаны конструкции установок и способы регулирования толщины наносимого П. С. Иванов

59565. **Применение углекислого кальция в бумажной промышленности. Зенгер** (Die Verwendung von Kalziumkarbonat in der Papier-Industrie. Senger F.), Österr. Papier — Ztg, 1958, 64, № 2, 11 (нем.)

Обсуждаются возможности применения осажденного $CaCO_3$ или тонкоизмельченного кальцита (I) для оптич. беления бумаги для частичной замены TiO_2. Для предупреждения вредного действия I на процесс проклейки рекомендовано раздельное внесение квасцов и щел. наполнителя. Другие свойства I (способ его применения, влияние на твердость (прочность) и др.) приблизительно одинаковы со свойствами каолина. Ю. Чельцова

59566. **О влиянии различных факторов при производстве жестких картонов на свойства последних. Карльссон** (Inverkan av några tillverkningstekniska faktorer på nårda träfiberskivors egenskaper. Carlsson K. E.), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 5, 128—132 (шведск.; рез. англ., нем.)

На основании эксперим. работ, проведенных в заводских и лабор. условиях, рассмотрена зависимость свойств жесткого картона от различных факторов произ-ва — степени помола, режима т-ры при прессовании и т. п. Из резюме автора

59567. **Теории двухсторонней связи (при склеивании картона). Гаррисон** (Double-back adhesive theories. Harrison I. T.), Tappi, 1956, 39, № 7, A145—A146 (англ.)

Рассмотрены механизм склеивания покровных слоев со средним слоем гофрированного картона и условия, обеспечивающие получение более прочной связи с помощью крахмального клея. С. Иванов

59568. **Влияние сопротивления раздавливанию гофрированной бумаги на жесткость картона из нее. Дагель** (Inverkan av korrugeringspapperets krosstyvhet på wellpappens styvhetsegenskaper. Dagel Yngve), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 6, 211—216 (шведск.; рез. англ., нем.)

Исследованы два метода определения сопротивления раздавливанию гофрированной бумаги. Метод СМТ, по которому подвергают испытанию полоску бумаги (Б), гофрированную в стандартных условиях, фиксированную на электроизоляционной ленте, обозначая величиной СМТ максим. нагрузку в англ. фунтах, при которой образец раздавливается. По методу RK полоску Б тех же размеров, вырезанную в продольном направлении, свертывают в кольцо (рулон) и подвергают раздавливанию в поперечном направлении. Максим. нагрузка, выдерживаемая кольцом, составляет величину RK (или в немецком обозначении RS) данной Б. Сравнение исследуемых величин с испытанием на сопротивление сплющиванию гофрированного картона (RГК) показало, что величина СМТ находится в соответствии с величиной RГК. Испытание сопротивления сдавливанию изделий (СИ) (ящиков) из гофрированного картона находится в следующем соотношении с исследуемыми показателями: СИ = = 1,38(СМТ) + 1,03(RГК) + 192. Вес 1 $м^2$ и сопротивление продавливанию исходной Б, использованной для изготовления данного ГК, не дают представления о ее пригодности для картона. М. Нагорский

59569. **Возрастающее применение гофрированных коробок для упаковки. Кастань** (Corrugated containers keep growing. Castagne Maurice R.), Pulp and Paper, 1957, 31, № 13, 68—70 (англ.)

Произ-во коробок из гофрированного картона на предприятии Connely Containers в Филадельфии полностью автоматизировано. Производительность автоматов Equalok 18 000—20 000 коробок в час. А. Сафьян

59570. **Новая фабрика, вырабатывающая гофрированный картон и изделия из него.**— (New factory for corrugated fibreboard cases.—), Brit. Packer, 1957, № 19, № 12, 791—794 (англ.)

На ф-ке фирмы Corrugated fittings (в Burgwell) осуществлен процесс произ-ва, начиная от изготовления гофрированного картона и кончая выпуском изделий (ящики для упаковки и т. п.). А. Сафьян

59571. **Склеивание жестких волокнистых плит с массивной древесиной. Ламперт** (Das Verleimen siebrauher Hartfaserplatten mit Massivholz. Lampert H.), Holzindustrie, 1957, 10, № 7, 229—232 (нем.)

Жесткие волокнистые плиты, имеющие на сеточной стороне неровную поверхность, плохо склеиваются с массивной древесиной, так как в местах заглубления поверхности плиты получается относительно более толстый слой клея, что делает клеевой шов ломким. Введение в клей наполнителей, напр. древесной муки в отношении 1 : 33; каштановой муки 1 : 8 или бакелитового порошка 1 : 8, значительно повышает прочность склеивания; в присутствии наполнителя прочность клеевого шва при испытании всегда была выше прочности на сдвиг самой плиты. Г. Брахман

59572. **Пневматическая сушка опилок в токе дымовых газов. Гранлунд, Шельмеруд** (Tørking av sagspon i pneumatisk røkgasstørke. Grandlund Per, Skjelmerud Halvor), Paperi ja puu, 1957, 39, № 3, 87—92 (норв.; рез. англ.)

Приведены результаты сушки опилок в барабанах, обогреваемых паром, в барабанах, обогреваемых дымовыми газами (ДГ), и в пневматич. сушилке в токе горячих ДГ. Т-ра входящих ДГ ~ 600—500°, выходящих ~ 115 до 125°. На испарение 1 *кг* влаги расходуется 1000 *ккал.* Пневматич. сушка имеет явное преимущество. М. Нагорский

59573. **Контроль готовности массы в производстве волокнистых плит. Влажность, концентрация массы, степень размола, содержание сухого вещества. Гримм, Тренцек** (Fertigungskontrolle in der Faserplattenindustrie. Feuchtigkeit — Stoffdichte — Mahlgrad — Trockengehalt. Grimm H., Trenczek W.), Holzindustrie, 1957, 10, № 9, 298—300 (нем.)

Популярное описание методов определения степени размола массы с помощью приборов Шоппер — Риглера и стандартного Канадского прибора того же типа. Приведены таблицы для поправок при определении конц-ии массы при разных т-рах. А. З

59574. **Эксплуатационная прочность бумажных мешков в динамических условиях. Статистическое рассмотрение. Бергстрём** (Service strength of paper bags under dynamic conditions. A statistical approach. Bergström Jan), Svensk Papperstidn., 1957, 60, № 5, 119—127 (англ.; рез. шведск., нем.)

Приведены результаты статистич. исследований

точки зрения теории вероятности разрыва бумажных мешков при свободном падении. Для определения среднего числа падений, которое выдерживают мешки, выведены ур-ния, хорошо согласующиеся с опытными данными. Вероятность разрыва обратно пропорциональна степени прочности бумаги и зависит от динамич. нагрузки. А. З.

59575. **Удаление воздуха в гидравлической системе прибора типа Мюллена для определения прочности бумаги к продавливанию. Сава, Хомма** (Sawa Manabu, Honma Kyozi), J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind. Сипа гикёси, 1957, **11**, № 6, 390—392 (японск.; рез. англ.)

При испытании бумаги на прочность к продавливанию на приборах типа Мюллена в момент продавливания бумаги воздух, находившийся до этого в сжатом состоянии, расширяется, что ведет к повреждению резиновой диафрагмы и вносит искажения в получаемые результаты. В приборе имеются два отверстия для удаления воздуха — одно ниже, а другое выше диафрагмы. Предложено усовершенствование — установка (ниже диафрагмы) конич. сепаратора, через который воздух выводится из прибора по спец. трубке. Для удаления воздуха, скопляющегося над диафрагмой, в упорной пластинке высверливаются небольшие отверстия, через которые и удаляется воздух, сжимаемый деформирующейся диафрагмой. Усовершенствованный прибор дает более точные результаты. Из резюме авторов

59576. **Некоторые наблюдения в области непрозрачности бумаги. Франки** (Alcune osservazioni sulla opacità della carta. Franchi Paolo), Cellul. e carta, 1957, 8, № 7, 11—14 (итал.; рез. англ., франц.)

Прозрачность бумаги, определяемая суммой проходящего через бумагу (Б) света без рассеяния и при его рассеянии рассмотрена с привлечением математич. теории непрозрачности (Кубелька и Мунк), основанной на определении коэф. удельного рассеяния света и коэф. удельного поглощения света. Исследование непрозрачности бумаги, покрытой типографской печатью, более сложно. На непрозрачность Б и результаты измерений влияют такие факторы, как степень размола, присутствие красителей и пигментов, а также природа света, применяемого при исследовании. Приведены характеристики непрозрачности волокон различных целлюлоз (сульфитной, сульфатной), используемых для изготовления бумаги. М. Нагорский

59577. **Применение статистических методов в бумажной промышленности. Ранку, Тёвишши** (Aplicaţii ale statisticii în industria hîrtiei. Rancu N., Tövissi L.), Celuloză şi hîrtie, 1958, 7, № 1, 26—32 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

На примере статистич. контроля веса 1 $м^2$ бумаги рассмотрено применение статистич. методов в бумажной пром-сти, в частности содержание таких понятий статистич. контроля, как: группировочный центр, рассеяние, основы для проверки соответствия между теоретич. расчетами и электрич. распределением и т. п. Из резюме авторов

59578. **Определение ориентации волокон в газетной бумаге по отношению к продольному направлению при помощи дифракции рентгеновских лучей. Фридлендер** (The measurement of fibre orientation in newsprint with respect to the machine direction by X-ray diffraction. Friedlander P. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, **59**, № 1, 102—103 (англ.)

Предложен метод определения ориентации волокон в листе газетной бумаги, основанный на использовании дифракции рентгеновских лучей поликристаллич. телами. Определение производят при помощи рентгеновской трубки (30 *кв*, 20 *ма*), дающей K_α-излучение, счетчика рентгеновских лучей и угломера. Приведено теоретич. обоснование метода. А. Сафьян

59579. **Статистический контроль качества в бумажном производстве. Соучек** (Statistická kontrola jakosti v papírnách. Souček M.), Papír a celulosa, 1958, **13**, № 2, 35—39 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Рассмотрены принципы статистич. контроля в применении к бумажному произ-ву, методы правильного и статистически обоснованного отбора проб. Приведены практич. указания для оценки результатов контроля. Резюме автора

59580. **Контроль листовой бумаги. Одлум** (The check inspection of finished sheet paper. Odlum L. R.), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, **10**, 169—199. Discuss., 199—202 (англ.)

Рассмотрена организация контроля качества листовой бумаги: отбор образцов, их визуальный осмотр и определение качества с помощью приборов, оценка соответствия свойств бумаги установленным требованиям, приведены записи полученных результатов и их анализа, включая применение новой статистич. техники. С. Иванов

59581 П. **Обезвоживание целлюлозы. Лейтроп** (Dewatering of pulp. Lathrop Elbert C.) [The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2750855, 19.06.56

При обезвоживании водн. суспензий целлюлозы (Ц), особенно имеющих повышенное содержание смолы, обычно наблюдается забивание обезвоживающих сеток, затрудняющее работу на обезвоживающих фильтрах. Предложено применение для частичного обезвоживания Ц цилиндрич. сеток особого устройства, обеспечивающего снятие с поверхности сетки волокна по мере его обезвоживания путем образования из него валика Ц с пониженной влажностью. Этот валик, двигающийся по сетке вместе с полотном Ц, в некоторой части цилиндра падает вниз, забирая к своей поверхности в достаточной мере обезвоженную Ц. Этим сетка предохраняется от загрязнения, в частности, смоляными отложениями. Сетчатый барабан, располагающийся наклонно от подачи Ц к выходу, внутри имеет направляющую спиралеобразную поверхность и в верхней части два валика, обеспечивающие образование указанных рулонов или валиков Ц, содержащей меньше влаги, чем основной слой Ц на вращающейся сетке. А. Закощиков

59582 П. **Способ производства полуцеллюлозы с применением гидротропных солей. Мак-Ки** (Semihydrotropic chemical lignocellulose pulping process. McKee Ralph H.) [McKee Development Corp.]. Пат. США 2783146, 26.02.57

Патентуется произ-во полуцеллюлозы (ПЦ) из содержащих пентозаны (П) лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) — древесины тополя, клена, бамбука, кенафа, соломы злаковых, багассы и т. п. ПЦ содержит в основном почти весь лигнин исходного сырья. ЛЦМ варят с 1—25%-ным водн. р-ром гидротропных в-в, напр. бензойной, салициловой, ксилолсульфоновой, цимолсульфоновой, фенолсульфоновой к-т и их щел. солей, до удаления главной массы (30—50%) пентозанов. Гидротропные соли избирательно растворяют пентозаны, в основном не действуя на лигнин. Варка может быть проведена в открытом сосуде при нормальном атмосферном давлении при т-ре, близкой к т-ре кипения р-ра (~95°), или в закрытом сосуде при несколько повышенных давлении и т-ре (напр., при 120°). Варка при более низкой т-ре требует бóльшей продолжительности. Варка с 2%-ным р-ром при 120° требует ~1 часа или 5 часов при 90° при конц-ии в р-ре 2—5% гидротропной соли. Условия варки под-

бирают в зависимости от свойств сырья. pH варочного р-ра поддерживают ~4,0. Р-р может быть использован для варки вторично с добавлением новой порции гидротропной к-ты или гидротропной соли и поддержании pH в указанных пределах. Получаемая ПЦ может быть использована для газетной бумаги без добавления сульфитной целлюлозы, она не желтеет и не становится хрупкой со временем. Оборудование состоит из варочного резервуара (Р), имеющего чашеобразное дно. Сырой измельченный ЛЦМ поступает в Р из расположенного над ним бункера. Частицы ПЦ после варки по наклонной стенке Р ленточным скребковым транспортером поднимают наверх, где они поступают через воронку в рафинер, после обработки в котором ПЦ отжимают винтовым прессом, превращая р-р в Р. Отжатая ПЦ последовательно проходит промывку, размол и отбелку. При переработке бамбука, кенафа и некоторых пород древесины полученную ПЦ можно использовать без отбелки. Пример. 1 вес. ч. багассы нагревают с 12 вес. ч. 1%-ного р-ра ксилолсульфоната Na при pH 4,0 2 часа при 95°. После удаления из варочного аппарата ПЦ промывают водой, рафинируют, отбеливают 3-кратной обработкой разб. р-ром гипохлорита с немедленным промыванием водой и перерабатывают ПЦ в бумагу. Бумага из ПЦ, полученной данным способом из багассы, имеет непрозрачность 96%, на 4% больше по сравнению со стандартной газетной массой (состоящей из смеси 80% древесной массы и 20% еловой сульфитной целлюлозы), имеющей непрозрачность 90%. Исходная багасса содержала 19% лигнина и 27% пентозанов, полученная ПЦ содержала 17% лигнина и 21% пентозанов. Ю. Чельцова

59583 П. Методы химической обработки суспензий твердых частиц. Ялканен (Methods of chemically treating solid particles in liquid suspensions. Jalkanen M. J.). Англ. пат. 726579, 23.03.55

Описан аппарат (А) для непрерывной обработки суспензий (С), напр. целлюлозной массы, хим. в-вами, напр. отбеливающими реагентами. А состоит из вертикального цилиндрич. сосуда, имеющего внутри ложное дно, мешалку, отверстия для ввода и вывода суспензии и орошающие устройства для введения хим. в-в и промывной воды. Поток С вводят внизу и отводят вверху А. На высоте $^2/_3$ от дна А поток С орошается р-ром хим. в-в, а на уровне отвода С — промывной водой. Промывные воды отводятся снизу под ложным дном. Отходящая из верхней части А суспензия волокон не содержит хим. в-в. Ю. Чельцова

59584 П. Антисептик для предохранения целлюлозной массы от развития в ней микробиологических процессов (Produit destiné à la désinfection des pâtes de papeterie) [Prochim (S. O.)]. Франц. пат. 1130572, 7.02.57

При применении в бумажной пром-сти в качестве антисептика ртутно-органич. соединений (РОС) антисептич. действие этих в-в уменьшается за счет образования гнилостными бактериями H_2S, осаждающего нерастворимую HgS. При сложном развитии образования H_2S антисептич. действие РОС может быть совершенно устранено. Настоящим изобретением предложено введение в РОС в-в, предохраняющих ионы Hg от осаждения H_2S, напр., Na_4-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (I), в кол-ве ~30% от кол-ва внесенного РОС. Антисептики, используемые в соответствии с данным патентом, могут быть получены из РОС алифатич. или ароматич. рядов, напр. производные метоксиэтил-Hg, этоксиэтил-Hg, этил-Hg, фенил-Hg, с введением в их состав указанных выше в-в, предохраняющих Hg от осаждения. Ф-ла патента: продукт, предназначаемый в качестве антисептика для бумажной массы, в основном состоит из РОС с добавлением I в кол-ве 30% от содержания РОС. Ю. Чельцова

59585 П. Способ получения сложных эфиров карбоксипроизводных простых эфиров целлюлозы. Коше (Verfahren zur Herstellung der Ester von Celluloseäthercarbonsäuren. Kosche Horst) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 957938 14.02.57

Патентуемый способ осуществляют обработкой технич. неочищ. простого эфира целлюлозы (Ц), содержащего карбоксильную группу, напр., карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), р-ром сильной к-ты, напр. HCl, HBr, $HClO_4$ или H_3PO_4 (H_2SO_4 и HNO_3 непригодны) в избытке алифатич. спирта (взятого в кол-ве не менее 10-кратного предпочтительно 20—40-кратного от теоретич. для этерификации всех свободных COOH). Патентуемая обработка не сопровождается значительной деполимеризацией Ц. Применяют КМЦ со степенью замещения (СЗ) 0,5—1,3, предпочтительно 0,5—0,9 и одно- или многоатомные алифатич. спирты, особенно содержащие первичные OH-группы, с 1—15 предпочтительно с 1—6 C-атомами, напр. метанол (I), этанол, пропиловый, бутиловый, гексиловый, октиловый, дециловый спирты, гликоли, эфиры полигликолей, глицерин и частичные эфиры названных многоатомных, особенно 2- или 3-атомных спиртов, а также любые смеси их. Р-цию проводят при т-ре ниже 20°, предпочтительно ниже 10°, напр. при 0—10°. Не полностью этерифицированные COOH-группы можно нейтрализовать, превратив в соответствующие соли. В зависимости от этерифицирующего агента, степени этерификации и характера соли эфира можно получать продукты с любым переходом между растворимостью, способностью набухать и нерастворимостью в воде и органич. р-рителях. Патентуемые нерастворимые в воде эфиры и растворимые в воде их соли можно применять в качестве клея, связывающих в-в, загустителей, защитных коллоидов и для многих других целей, а также в качестве промежуточных продуктов для получения других производных карбоновых к-т Ц. Примеры характеристики приведены на безводн. в-во; кол-ва в-в даны в вес. ч. и вес. %: а) 100 ч. волокнистой КМЦ с СЗ 0,6—0,7, кислотным числом (КЧ) 167,7 числом омыления (ЧО) 177,9 зольностью (З) 1,04% и влажностью (В) 9,2% вносят в 2000 ч. р-ра 120 ч. газообразного HCl в 1880 ч. 98%-ного технич. I при охлаждении от —10 до —5° и оставляют на 48 час. при —5°, после чего прессуют, промывают 50-ным водн. I до удаления ионов Cl и обрабатывают трижды по 1000 ч. 98%-ного I; после высушивания на воздухе получают 92 ч. волокнистого, не растворимого в воде и органич. р-рителях метилового эфира КМЦ с КЧ 3,9, ЧО 186,4, В, 7,7% и З 0,28%. б) 200 ч. продукта р-ции Na-Ц и хлоруксуснокислого Na (II), высушенного в вакууме при 45° и содержащего 52% беззольной КБМ и 11,3% воды, с СЗ ~0 обрабатывают в условиях «а» 2140 ч. р-ра 138 ч. HCl в 2000 ч. 98%-ного технич. I, оставляют на 67 час, прессуют, промывают 10 000 ч. воды при 12°, воду вытесняют 3000 ч. 98%-ного I или сушат в вакууме, получая 115 ч. метилового эфира КМЦ с КЧ 7, ЧО 18 2. В 4,8% и З 0,38%. в) 30 ч. КМЦ с СЗ 0,7—0,8, В 14,2%, КЧ 187,5 и ЧО 206 обрабатывают 500 ч. смеси из 475 ч. I и 25 ч. 70%-ной $HClO_4$ 40 час. при —5°, прессуют снова обрабатывают 15 час. 500 ч. указанной смеси, прессуют, промывают последовательно 1000 ч. 50%-ного и 98%-ного I и получают 31 ч. метилового эфира КМЦ с КЧ 7,6 ЧО 197, 2 В 10,1%. г) аналогично многократной обработкой 50 ч. КМЦ с СЗ 0, В 12,5% и З 0,23%. 500 ч. смеси из 470 ч. *н*-октанола и 30 ч. HCl получают 54 ч. нерастворимого в воде октилового эфира КМЦ с КЧ 11,2, ЧО 184,2 и В 13,9%

6-кратной обработкой (все на протяжении 72 час.) 50 ч. КМЦ с СЗ 0,6—0,8, В 12,1%, КЧ 155,8. ЧО 201,8 и З 0,23%, 504 ч. 6,7%-ного р-ра HCl в *н*-бутаноле получают 52 ч. бутилового эфира КМЦ с В 13,5% и ЧО 193; 25 ч. КМЦ с СЗ 0,6—0,7, В 12,1% ЧО 181 и З 0,57 2-кратно обрабатывают 400 ч. 4%-ного р-ра HCl в *н*-пропиловом спирте (всего 60 час). получают волокнистый нерастворимый в воде и спиртах пропиловый эфир КМЦ (23 ч.) с В 13,4%, ЧО 193 и незначительным КЧ. д) 100 ч. волокнистой Na-КМЦ, полученной 2-кратной обработкой хлопкового пуха 19%-ным р-ром NaOH и II и промывкой I, с СЗ 1,3—1,4 обрабатывают 21 час. 500 ч. 6,9%-ного р-ра HCl в I и получают 84 ч. неполного метилового эфира I с В 13,6%. КЧ 151, ЧО 298 и З 2,05%. Нейтр-цией эквивалентным кол-вом солеобразующего основания эфир можно превратить в соли. Ю. Вендельштейн

59586 П. **Непрерывный способ получения сухого остатка (сжиганием щелоков). Фольвачный** (Sposób otrzymywania suchego wywaru systemen wieżowym w ruchu ciągłym. Folwaszny Henryk) [Raciborska Gorzelnia Przemysłowa]. Польск. пат. 37844, 15.07.55

Описан способ, предусматривающий полное использование тепла отходящих дымовых газов из печи для сжигания упаренных щелоков в выпарном аппарате, в котором щелоки предварительно упариваются, при полной механизации процесса. Е. Гурвич

59587 П. **Способ концентрирования жидкостей, содержащих вещества, способные выделяться в виде осадка. Рамен** (Processes for concentrating liquids containing incrustationforming substances. Ramen Torsten). Пат. США 2754897, 17.07.56

Для концентрирования жидкостей (напр., отработанных сульфитных щелоков (ОЩ)), содержащих растворенные в-ва, растворимость которых в данной жидкости понижается с повышением т-ры (напр., $CaSO_4$), рекомендуется выпаривание ОЩ до конц-ии в-ва в жидкости, не достигающей насыщения, с последующим нагреванием под давлением до т-ры, при которой выделяется часть растворенного в-ва. Процесс концентрирования состоит из двух и более последовательных ступеней выпаривания и нагревания под давлением и осуществляется непрерывно. Пар, образующийся при выпаривании во 2-й стадии, используют для выпаривания жидкости в 1-й стадии; пар выпускаемый из аппарата после нагревания под давлением, используют для нагревания жидкости в стадии выпаривания или для нагревания при более низкой т-ре. Приложены 8 чертежей аппаратурной схемы процесса выпаривания (и его варианта), автоклава и его деталей, диаграммы растворимости $CaSO_4$ в ОЩ при разных т-рах и диаграмме процесса выпаривания на фоне кривой растворимости $CaSO_4$ в ОЩ (а также диаграмма варианта процесса). Установка состоит из 6 выпарных аппаратов (ВА I, ВА II, ВА III и т. д.), 2 автоклавов и ряда теплообменников. Автоклавы снабжены рубашками для быстрого охлаждения током воздуха или водой. Пример 5-ступенчатого выпаривания (по диаграмме): ОЩ вводят в выпарную систему при 100° с содержанием 9,7% сухого в-ва (СВ) и 0,169% $CaSO_4$. В ВА IV выпаривают при 67° до содержания 11,6% СВ и 0,202% $CaSO_4$, затем в ВА V при 55° до конц-ии 14,7% СВ и 0,256% $CaSO_4$. Из ВА V жидкость подают в 1-й автоклав, нагревают острым паром до 110° для отделения части $CaSO_4$ и других примесей и с содержанием 14,2% СВ и 0,204% $CaSO_4$ перекачивают в ВА III, где выпаривают при 80° до содержания 19,7% СВ и 0,272% $CaSO_4$, после чего нагревают во 2-м автоклаве при 160°, из которого жидкость выходит с содержанием 17,3% СВ и 0,106% $CaSO_4$. Далее жидкость выпаривают в ВА I и II при т-рах соответственно 112 и 90°; содержание сухого в-ва в этих стадиях повышается соответственно до 25 и 45%, а $CaSO_4$ до 0,153 и 0,275%. В другой диаграмме приведен вариант процесса выпаривания, при котором во всех стадиях выпаривания конц-ии $CaSO_4$ лежат ниже кривой его растворимости, вследствие чего в ВА не происходит отложения $CaSO_4$. Ю. Вендельштейн

59588 П. **Регенерация лигносульфонатов из отработанных сульфитных щелоков. Ван-Бларикон, Грей** (Lignosulfonate recovery from waste sulfite liquor. Van Blaricom Lloyd Eugene, Gray Kenneth Russell) [Rayonier, Inc.]. Пат. США 24213, 11.09.56

Лигносульфонаты (ЛС) со средним мол. в. 6800, практически свободные от других органич. примесей и ионов Ca, регенерируют из отработанных сульфитных щелоков, получаемых после варки древесины с NH_4HCO_3 с избытком SO_2 (ОЩ—I), а также после форгидролиза с NH_4HSO_3 и щел. варки с Na_2SO_3 (ОЩ—II), отгонкой с паром из ОЩ свободного SO_2, обработкой остающейся жидкости анионообменной смолой (АС), содержащей преимущественно третичные аминогруппы и почти не содержащей первичных и вторичных аминогрупп и групп четвертичного NH_4, поглощающей часть ЛС с более низким мол. весом и пропускающей другую часть ЛС, углеводы, NH_4OH и пр. Из вытекающей жидкости NH_3 отгоняют с паром или пропускают жидкость через катионообменную смолу (КС), содержащую активные группы COOH и поглощающую NH_4. Отходы (О) после обработки паром или КС, как таковые или после смешивания с необработанными ОЩ—I или ОЩ—II, выпаривают и сжигают для регенерации тепла, SO_2 и соединений Na. ЛС, адсорбированные АС, после промывки водой, элюируют р-ром NH_3 (I) (или Na_2CO_3, KOH и т. п.), элюат вместе с избытком I концентрируют или выпаривают досуха, или пропускают через КС; элюат, освобожденный от избытка I, концентрируют или выпаривают досуха, получая патентуемый продукт, обладающий хорошими дубящими свойствами, являющийся превосходным диспергатором глин, пигментов и т. п., превращающий при небольших добавках густые пасты в свободно текучие жидкости и обладающий флотирующим действием. КС, адсорбировавшую NH_4 и Na, промывают р-ром SO_2 (полученным продувкой паром ОЩ—I) и получают соответственно NH_4HSO_3 и Na_2SO_3 в конц-иях, близких к применяемым в варочных щелоках при произ-ве целлюлозы. Для той же цели NH_3, отогнанный с паром из жидкости после обработки АС ОЩ—I, обрабатывают SO_2. Обладающую указанными выше свойствами АС получают, напр., нагреванием 2,5 часа на водяной бане 91,4 *г* фенола, 14,6 *г* ацетона (II), 167 *г* технич. формалина (III) и р-ра 2 *г* I в 68 *мл* воды; образовавшийся гель нагревают еще 1/2 часа, дробят на небольшие куски, нагревают 2 часа в автоклаве с 50 *мл* воды при 110°, промывают, сушат при 40°, размалывают, помещают в автоклав с равным кол-вом тетраэтиленпентамина (в виде 20%-ного р-ра в толуоле), нагревают 1 час при 140°, промывают CH_3OH и водой; 120 *мл* полученной влажной смолы регенерируют 5%-ным р-ром I, промывают и обрабатывают 30 мин. на водяной бане при размешивании 35 *г* III и 35 *г* HCOOH (IV), повторно нагревают 5 час. с теми же кол-вами III и IV и промывают. КС получают, напр., нагреванием 2 часа на водяной бане смеси 90 *мл* стирола, 60 *мл* р-ра дивинилбензола, содержащего 20—25% последнего в других ароматич. углеводородах, 100 *г* малеинового ангидрида и 50 *мл* II; в период нагревания т-ра поднимается до 107°, затем падает до 90°; продукт нагревают еще 3 часа в печи при 135°, про-

мывают II, погружают на 18 час. в 5%-ный р-р I, тщательно промывают водой и сушат, получая 121 *г* продукта. В качестве КС можно применять амберлит IRC-50, в качестве АС — дуолит А-2, обработанный III и IV. Получаемая АС обладает высокой адсорбционной способностью к ЛС и механич. прочностью. Пример проведения 118 повторных циклов: через колонку диам. 15 *см*, наполненную 19,5 *л* влажной АС, пропускают при 20° 35 *л* продутого паром ОЩ—I, содержащего 90—100 *г/л* лигносульфоновых к-т (ЛСК) со скоростью 2,3 *л/мин*, промывают и регенерируют при 20° (скорость 2,4 *л/мин*) 48 *л* р-ра, содержащего ЛС—Na, эквивалентный 14 *г* ЛСК/*л* и 35 *г* I/*л*; при этом десорбируется ЛСК; вытекающую жидкость делят на 4 фракции: 1-ю фракцию, содержащую главным образом воду, отбрасывают, 2-ю и 4-ю, содержащие значительные кол-ва щелочи и ЛСК 14 *г/л*, укрепляют щелочью и возвращают в цикл для последующей регенерации; 3-ю фракцию, содержащую I 2—8 *г/л* и ЛС—Na, эквивалентный ЛСК 50—55 *г/л*, свободную от сахаров, пропускают через колонку диам. 15 *см* с 18 *л* КС при 20° для удаления избытка щелочи; конечный продукт, свободный от катионов, кроме Na, содержит ЛС—Na; эквивалентный ЛСК 40—45 *г/л* при pH 6—7; КС регенерируют 2—3%-ным р-ром SO_2 через 15 циклов; поглотительная способность АС, регенерированной после 183 циклов, 4 *г*/100 *мл* смолы, при отсутствии признаков физ. разрушения. Пример регенерации NH_3: 35 *л* ОЩ для выделения ЛС адсорбцией пропускают через 19,5 *л* АС, обработанной 5%-ным р-ром I и промытой водой до удаления избытка I; из жидкости после обработки АС отгонкой с паром получают 55,7 *г* NH_3. Приложены 3 схемы регенерации ЛС и других продуктов.

Н. Эвергетова

59589 П. Способ регенерации серы из сульфитного отработанного щелока. Самуэльсон (Sätt vid återvinning av svavel ur sulfitavlut. Samuelson H. O.) [Mo och Domsjö AB]. Шведск. пат. 156188, 18.09.56

После сжигания сульфитного отработанного щелока (ОЩ), газы, содержащие SO_2, направляют двумя потоками в два поглотительных устройства — А и Б для поглощения SO_2. Поглощенный в А материал направляют после выпарки на сжигание, а поглощенное в Б после охлаждения до 85—60° используют для приготовления р-ра для варки древесины. В качестве поглотительной среды используют ОЩ или его смесь с другими материалами, напр. золой (З) от сжигания ОЩ, содержащей катионы Na, Mg и (или) Ca, взмучиваемой в поглотительной жидкости или другим способом приводимой в соприкосновение с проходящими газами. В поглотителе А газы от сжигания ОЩ, без предварительного отделения З могут быть поглощаемы, предпочтительно нейтрализованным ОЩ или бардою от произ-ва спирта. Газы от сжигания в Б, после предварительного отделения золы и охлаждения обрабатывают р-ром аммиака; жидкость после растворения газов непосредственно направляют на приготовление варочного р-ра. Газы от сжигания ОЩ могут служить источником нагрева в паровом котле, с понижением их т-ры предпочтительно ниже 300° (до 50—220°).

М. Нагорский

59590 П. Способ и печь для сжигания черных щелоков или кокса из них. Енсен (Verfahren und Ofen zum Verbrennen von Schwarzlauge oder Schwarzlaugenkoks. Jensen Rudolf [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 952589, 15.11.56

Для процесса сжигания черных щелоков (Щ) или получаемого из них кокса (К) патентуется автоматич. управление, осуществляемое а) электрич. термопарой или оптич. пирометром, устанавливаемыми в восстановительной зоне и регулирующими соотношение между горючим и воздухом, подаваемым в эту зону; б) автоматич. контрольным аппаратом, измеряющим состав атмосферы в пространстве над восстановительной зоной, и в) контрольным аппаратом, регулирующим состав отходящих газов при их выходе. Приложены схемы печей для сжигания Щ и К с указанными приспособлениями. Контрольные аппараты (б) и (в) основаны на измерении уд. теплоты, теплопроводности, изменения газового давления при поглощении или сжигании и т. п. Способ обеспечивает получение золы с максим. степенью восстановления (по содержанию Na_2S) при полном использовании горючих газов. Тепло отходящих газов используют для сгущения Щ, подогрева подаваемого в печь воздуха и произ-ва пара.

Ю. Вендельштейн

59591 П. Способ обработки отработанного щелока целлюлозного производства (Fremgangsmåte for behandling av avlut fra celluloseindustrien) [Papeteries de Cascogne, René Henri Gadret]. Норв. пат. 83807. 8.06.54

Для регенерации минер. части отработанный щелок (ОЩ) тонко распыляют в печь (П) для сжигания, в направлении сверху вниз в совершенно свободном объеме П, с таким кол-вом воздуха, чтобы не было полного сгорания; взвеси капелек ОЩ в печи сообщают вращательное движение. При неполном сгорании в верхней части П поддерживают относительно низкую т-ру (280—500°), ОЩ частью превращается в пар и газообразные продукты термич. разложения, удаляемые из П, частью образует твердые минер в-ва, падающие в нижнюю часть П и удаляемые оттуда. Распылитель имеет в центре ввод для ОЩ. Кругом и перпендикулярно к вводу направлены струи воздуха, создающие вихри. Остальную часть ограниченного кол-ва воздуха вводят под давлением в нижнюю часть П. С ОЩ можно смешивать горючее, напр. углеводороды, близкое по уд. весу к ОЩ. Вместо воздуха для распыления ОЩ можно вводить горючий газ. Приложена схема.

В. Нагорский

52592 П. Способ и оборудование для окисления отработанных сульфатных щелоков. Койстра, Кобб (Residual pulp liquor oxidizing means. Kooistra Lambert F., Cobb Robert V.) [The Babcock & Wilcox Co.]. Пат. США 2771460, 20.11.56

Окисление Na_2S и других сульфидов, содержащихся в отработанных сульфатных щелоках (ОЩ) (содержащих 13—18% твердых в-в), проводят в башне (Б) с резервуаром для приема стекающего ОЩ и отверстием для подачи воздуха в нижней части, отверстием для удаления (с помощью насоса) тумана, образующегося над поверхностью жидкости в резервуаре, и установленными вертикально, плотно прилегающими друг к другу проволочными ситами, заполняющими пространство Б от поверхности жидкости до вершины Б. Сита натягивают в вертикальном и горизонтальном направлениях спец. приспособлениями. Над ситами расположено множество сопл, через которые жидкость пирамидально разбрызгивается на перфорированные пластинки, поддерживающие верхнюю часть сит, и стекает через них на сита. В верхней части Б имеется выход для воздуха; в нижней части Б имеется отверстие для удаления пены в отстойник. Приложено 9 схем и подробно описана конструкция Б. Пример. Б снабжена 182 ситами, находящимися в расстоянии 25 *мм* друг от друга, шириной 1,83 *м* и длиной 13,4 *м* каждое. Сита сплетены из проволоки диам. 1,6 *мм* и имеют 4 × 4 меш. (в зависимости от конц-ии ОЩ сечение отверстий от 4,7 до 6,3 *мм*). При общей поверхности пленки жидкости ~ 8930 $м^2$ в течение 24 час. окисляется 908 *кг* сульфидов (на Na_2S)

при соприкосновении 113—283 *л* воздуха с 3,78 *л* ОЩ. Во избежание охлаждения ОЩ при продувании воздуха последний можно предварительно подогревать. Скорость тока ОЩ 1700—2460 *л/мин.* Ю. Вендельштейн

59593 П. Приспособление для размола волокнистых материалов. **Мюллер** (Vorrichtung zum Auflösen von Faserstoffen. Müller Wilhelm) [J. M. Voith G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 965806, 19.06.57

Приспособление для размола загрязненных волокнистых материалов (ВМ), напр. старой бумаги, состоит из открытого сверху (для загрузки ВМ) резервуара (Р), через боковую стенку которого проходит горизонтальный вал, вращающий внутри Р в вертикальной плоскости диск, размалывающий ВМ, и мешалку, приводящую в движение и засасывающую суспензию ВМ в направлении размалывающего диска. Через канал в стенке Р, окружающий диск, отводят размолотый ВМ, а тяжелые примеси (песок, железо и т. п.), собирающиеся на дне Р, удаляют через особый штуцер с задвижкой. Удаление более легких примесей, не оседающихся на дно осуществляется с помощью приспособления, состоящего из канала, отходящего от противоположной диску стенки Р, центр отверстия которого в Р лежит по оси вала диска. Канал установлен наклонно. У верхнего конца канала имеются вальцы, с помощью которых зажимают верхний конец отрезка пенькового или проволочного каната, другой конец которого свободно проходит по каналу в Р. При работе мешалки по ее оси в направлении к диску возникает ток суспензии, поддерживающий конец каната во взвешенном горизонтальном положении. Проходящие мимо каната взвешенные легкие загрязнения задерживаются на нем, образуя бахрому. По мере накопления этих загрязнений их удаляют вместе с канатом, который очищают с помощью указанных вальцов. Вверху канала имеется приспособление, орошающее канат сверху водой для смывания приставших частиц ВМ. Ю. Вендельштейн

59594 П. Способ удаления типографской краски с макулатуры. **Кродел, Хаккерман** (Process for de-inking printed waste paper. Krodel William J., Hackerman Norman) [Krodel]. Пат. США 2743178, 24.04.56

Краску с измельченной бумаги, напр. газетной, удаляют обработкой суспензии ($\geqslant 1\%$, в случае надобности очищенной цеолитом) растворимой в воде солью, образующей ионы с валентностью $\geqslant 4$ (также 3-валентные ионы), напр. $Na_4P_2O_7$, Na_3PO_4, $Na_6(PO_3)_6$, $Ce(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_4$ или $K_4Fe(CN)_6$ для сообщения электростатич. зарядов частицам краски и целлюлозным волокнам и создания коэф. разницы дзета-потенциала между зарядом частиц краски и однозначно заряженых частиц целлюлозного материала не менее 4. Затем прибавляют моющее в-во (напр., сульфированные эфиры спиртов C_{16}—C_{18} и производные аминокислот таких спиртов) для эмульгирования частиц отделенной краски и удерживания их в состоянии суспензии; смесь размешивают $^1/_2$—2 часа при 65—90°, удаляют образующуюся пену загрязнений. В случае недостаточной очистки в массу погружают электроды и пропускают ток с расчетом на разность потенциалов 1,8—2,4 *в* на 25 *мм* линейного расстояния между электродами, не допуская электролиза; после промывки водой массу обрабатывают в кислой ванне (напр., хлорной водой, разб. HCl или CH_3COOH) для удаления адсорбированных ионов и, разбавив до нужной конц-ии направляют на бумагоделательные машины. Полученный продукт можно применять также для получения искусств. волокна и других целей, где требуется чистая целлюлозная масса. Степень белизны получаемой массы 46,0—52,2 *G·E*. Приведена схема процесса и реактора. Н. Эвергетова

59595 П. Процесс проклейки бумаги водной эмульсией димера кетена. **Ким, Томпсон** (Process of sizing paper with an aqueou emulsion of ketene dimer. Keim Gerald I., Thompson William Donald) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2762270, 11.09.56

Бумагу проклеивают димером кетена (I) (мономер содержит 6—20 атомов С) в количестве 0,01—1% активного проклеивающего средства (предпочтительно 0,05—0,2%) в зависимости от характера полуфабрикатов и требований к готовой продукции. Проклеивающие в-ва применяют в виде водн. эмульсии с добавлением стабилизатора, которым служит Na-соль карбоксиметилцеллюлозы (II), применяя при этом р-р кетена в органич. р-рителе. Эмульсия устойчива в течение 4 недель при 25°. Основная р-ция происходит за счет взаимодействия группы $>C=C=O$, с одной стороны, со стабилизатором (II, крахмал), а с другой — с целлюлозным материалом. Процесс применим для проклейки любого материала (древесной целлюлозы, древесной массы и др.) Проклеенная бумага характеризуется высокой водонепроницаемостью. **Пример.** Приготовляют р-р из 75 вес. ч. воды на 1 вес. ч. II, содержащей 0,7 карбоксиметилгрупп на 1 ед. ангидроглюкозы. Р-р помещают в смеситель и прибавляют 0,3 вес. ч. димера децилкетена, растворенного в 5 ч. бензола, смесь растирают 3 мин. Образующуюся первичную эмульсию разбавляют водой до 600 ч. по объему, получая Э с содержанием 0,05% димера кетена и $\sim$0,16% II. Э устойчива в течение 4 недель при 25° с сохранением клеящих свойств. Ручные отливки бумаги из отбеленной сульфитной целлюлозы с весом стопы 18,2 *кг* были увлажнены погружением в Э с удалением избытка Э прессованием влажного листа на стеклянной пластинке тяжелым каучуковым роллом. Удерживаемая в бумаге Э в кол-ве $\sim$200% к сухому весу листа содержит 0,1% димера кетена к весу волокна. После высушивания 10 мин. при 120° Б имеют высокую устойчивость к проникновению воды (более 1200 сек.), но характеризуются относительно легкой смачиваемостью поверхности (малый угол контакта). Устойчивость к проникновению чернил, содержащих 20% молочной к-ты, составляла 137 сек. А. Сафьян

59596 П. Способ пропитки волокнистых материалов. **Крандалл** (Method of impregnating fibrous materials. Grandall Henry C.) [Mosinee Paper Mills Co.]. Пат. США 2767088, 16.10.56

Для получения устойчивой к плесневению бумаги добавляют к бумажной массе (М) (в ролл) пентахлорфенолят Na (I) и 0,01—5% от веса сухого волокна в-во, обладающее сродством к волокну (ВСВ),— тетранафтеноилтетраэтилентетрамид (II) или соединения общей ф-лы $NC(CH_2)_nCN$, где $n = 2$—4, напр. сукцинонитрил (III), глутаронитрил или адипиннитрил (IV). Прибавляют к М стехиометрич. кол-во $CuSO_4$, для осаждения пентахлорфенолята Cu (V), в кол-ве 0,01—5% на вес сухого волокна и диспергируют в М канифольный клей (КК) и квасцы для понижения pH массы до $\geqslant 4{,}5$, предпочтительно 5,5, для предотвращения перехода в р-р **V**. Добавлением ВСВ значительно повышают процент поглощаемого волокном **V**, напр. при добавлении к М 0,5% **V** и 4% **II** волокном удерживается 21% **V**; на полученной бумаге в течение 21 дня не произрастают чистые культуры *Chaetomium globosum*, *Aspergillus niger* или *Aspergillus terreus*, в то время как в отсутствие **II** все три культуры и подобные им организмы произрастают. **Пример.** К 908 *кг* М в ролле прибавляют 1,8 *кг* **II** в виде 7,2 *кг* 25%-ной эмульсии, размешивают 5—10 мин., прибавляют NaOH до pH 10, затем 4,54 *кг* I, понижают pH до 8 добавлением HCl и прибавляют

1,8 *кг* $CuSO_4$ в виде водн. р-ра. После осаждения V можно прибавлять обычным способом КК и квасцы до pH$\geqslant$ 5,5. Аналогично применяют взамен II другие ВСВ—III или IV. Применение КК способствует поглощению V волокном, но добавление II повышает удержание V с 55 до 69%.

Ю. Вендельштейн

59597 П. Целлюлозные волокнистые продукты, содержащие полимеры винилоксиэтилмочевины, и метод их производства. **Мозер, Меламед** (Cellulose fibrous products containing polymers of vinyloxyethylurea and method of producing them. Moser Vincent J., Melamed Sidney) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2771362, 20.11.56

Для получения бумаг и бумагоподобных продуктов высокой прочности во влажном состоянии в волокнистую массу вводят некоторое кол-во водорастворимого полимера, получающегося полимеризацией мономеров типа CH=CH—O—A—NRCONHR′, где A является алкиленовым радикалом с разветвленной или прямой цепью, имеющим 2—4 С-атома между смежными O- или N-атомами или имеющей связанные эфирной кислородной связью, алкиленовые группы, содержащие 2—3 С-атома, а R и R′ могут быть H, низшими алифатич. радикалами, имеющими 1—3 С-атома или связанными простыми эфирными связями алифатич. радикалами с 1—3 С-атомами; помимо того, R может образовать с R′ замкнутые цепи алкиленовых групп, состоящих из этилена ($—CH_2—CH_2—$), пропилена [$—CH(CH_3)-CH_2—$] и триметилена $—(CH_2)_3—$. Положение A может занимать этоксиэтил или $—C_2H_4(OC_2H_4)n—$, а положения R и R′ могут занимать другие низшие алифатич. радикалы, включающие $C_2H_5OC_2H_4=$ и $C_2H_5-(OC_2H_4)n—$, где *n* является целым числом, предпочтительно $\leqslant 2$. Под термином «водорастворимый полимер» здесь понимают не только полимеры, образующие истинные р-ры, но и образующие колл. р-ры и водн. дисперсии. Указанные полимеры образуются полимеризацией нижеследующих мономеров самих по себе или совместно с другими мономерами, как, напр., винилоксиэтилмочевина, N-винилоксиэтил-N,N′-этиленмочевина, 1-(2-винилоксиэтил)-2-гексагидропиримидон, 1-(2-винилоксипропил)-2-имидазолидон, N-метил-N-винилоксиэтилмочевина, N-винилоксиэтил-N′-этилмочевина, винилоксиэтоксиэтилмочевина, винилоксиэтоксиэтоксиэтилмочевина. Можно пользоваться либо простыми гомополимерами, либо сополимерами из двух или большего числа приведенных выше простых виниловых эфиров, особенно винилоксиалкилмочевины. Простые виниловые эфиры могут быть сополимеризованы с одним или несколькими другими моноэтиленированными ненасыщ. мономерами, например акриловой и метакриловой к-т, их сложных эфиров и одноатомных спиртов (метилового этилового, пропилового, бутилового, октилового, додецилового, циклогексилового) сложных эфиров итаконовой к-ты и указанных выше спиртов, сложных эфиров малеиновой, фумаровой и цитраконовой к-т и указанных выше спиртов; сложных виниловых эфиров карбоновых к-т (уксусной, пропионовой, масляной и др.); сложных винилоксиалкиловых эфиров (винилоксиэтилацетат), простых виниловых эфиров (этил-, бутил-, оксиэтил-, аминоэтил-, диметиламиноэтил-, и других виниловых эфиров); аллилового спирта, аллилацетата, метакрилонитрила, акриламида или метакриламида, их азотзамещ. амидов, винилгалоидов и многих других перечисленных авторами соединений. Мономеры винилоксиалкилмочевины получают р-цией в водн. среде между простым аминоалкилвиниловым эфиром и водорастворимым неорганич. цианатом при т-ре 0—50° в присутствии к-ты, напр. H_2SO_4, которую непрерывно восполняют из расчета, чтобы pH не спускалось < 6,8. Полимер добавляют к бумажной массе в кол-ве 0,25—3% (до 5%) к сухому весу волокна, предпочтительно при размоле или же перед поступлением массы на бумагоделательную машину. Полученную бумагу прессуют и высушивают (иногда кратковременно при 100—150°) до получения нужной прочности. Приведены 6 примеров применения предлагаемого способа. Области применения: изготовление салфеточной бумаги, упаковочной бумаги для чая и других пищевых продуктов, картографич. и особенно всех видов фотобумаг. Пример 1. Небеленая крафт-целлюлоза была подвергнута размолу при 2%-ной конц-ии. После разбавления до конц-ии 1% массу тщательно смешивали с 2% (по весу волокна) гомополимера виниоксиэтилмочевины, доводя pH до 4,0 прибавлением HCl. Массу разбавляли до конц-ии 0,03% при поддержании указанного pH и затем формовали полотно. Влажный лист отпрессовывали до содержания сухих в-в 32%, высушивали и кондиционировали до влажности 8%. Полученная бумага имела вес стопы (500 листов 610 × 915 *мм*) 15,9 *кг* и имела прочность на растяжение во влажном состоянии 0,73 *кГ/см*^{2} после выдерживания в течение 1 суток, 1,3 *кГ/см*^{2} после 7-суточного выдерживания и 1,8 *кГ/см*^{2} после 28-дневного выдерживания. Прочность на растяжение сухой бумаги составляла 5,9 *кГ/см*^{2}. Контрольный лист бумаги, приготовленный без прибавления полимера, имел прочность на растяжение 0,07 *кГ/см*^{2} во влажном состоянии и 4,37 *кГ/см*^{2} в сухом.

Г. Брахман

59598 П. Способ получения бумаги с покрытием. **Смит** (Process for making coated paper. Smith John W.) [Hercules Powder C.]. Пат. США 2759853, 21.08.56

На поверхность листа из целлюлозного волокна наносят покрытие (П) из 100 ч. пигмента, диспергированного в водн. р-ре NaOH, 5—15 ч. (предпочтительно 6—8 ч.) нерастворимой в воде соли алкилсульфонового эфира целлюлозы (АЭЦ), напр. этил-β-сульфонового эфира целлюлозы (ЭСЦ); П содержит $\geqslant$40% твердых в-в. После нанесения П соль АЭЦ немедленно осаждают обработкой водн. р-ром кислого желирующего (и одновременно нейтрализующего) агента, напр. водн. р-ром $Al_2(SO_4)_3$, NaH_2PO_4, $MgCl_2$, $CaCl_2$ или $NaHSO_4$; при этом образуется пленка из частиц пигмента, связанных солью АЭЦ; бумагу сушат в соприкосновении с гладкой поверхностью. В качестве солей ЭСЦ применяют K-, NH_4-, Ba- и Ca-соль (предпочтительно Na-соль ЭСЦ) со степенью замещения (СЗ) 0,05—0,28, предпочтительно соль, растворимую в 2—4%-ном водн. р-ре NaOH, но нерастворимую в воде; в качестве пигментов применяют глину, а для высоких сортов бумаги — $CaCO_3$, TiO_2, белый пигмент и т. п. Применение АЭЦ в качестве связующего в-ва имеет большие преимущества перед оксиэтилцеллюлозой (ОЭЦ) вследствие значительно более низкой вязкости (В) р-ров и снижения расхода связующего и желирующего агента. Примеры. а) 100 ч. глины диспергируют в р-ре 0,3 ч. NaOH в 53,6 ч. воды и прибавляют р-р 4 ч. NaOH в 27,1 ч. воды. Отдельно приготовляют дисперсию 6 ч. Na-соли ЭСЦ со СЗ 0,12 в р-ре 3,7 ч NaOH в 70,3 ч. воды, получая р-р с В 213 *спуаз*. Р-р Na-соли ЭСЦ медленно прибавляют к суспензии глины при размешивании. Получаемая смесь имеет В 105 *спуаз*, содержание твердых в-в, диспергированных в 5%-ном р-ре NaOH, 40%. Полученную дисперсию наносят на бумагу из расчета 5,45 *кг* на 279 *м*^{2} поверхности, тотчас обрабатывают 25%-ным водн. р-ром NaH_2PO_4, избыток последнего выжимают между вальцами, сушат Б при 105°, кондиционируют 16 час. при 23° и относительной влажности 50%, пропускают через

суперкаландр и вновь кондиционируют. Аналогично обрабатывают Б покрытием, заменяя Na-соль ЭСЦ на ОЭЦ со СЗ 0,37, В р-ра ОЭЦ 7503 *спуаз* и В суспензии 375 *спуаз*. В других примерах показано сравнительное применение Na-соли ЭСЦ и ОЭЦ при различных конц-иях и с обработкой покрытой Б р-ром $NaHSO_4$; помимо упомянутых преимуществ Б, обработанная Na-солью ЭСЦ, обладает более высоким лоском. Непигментированную Na-соль ЭСЦ применяют для получения бумаг, жироупорных и непроницаемых для органич. р-рителей, газов и душистых в-в.

Ю. Вендельштейн

59599 П. **Волокнистые изделия с покрытием и способы их получения. Шелли, Янг** (Coated fibrous products and methods of making them. Shelley James P., Young Earl M., Jr) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2774692, 18.12.56

Покрытые бумаги (Б) и подобные изделия с глянцевой поверхностью получают обработкой Б водн. дисперсией, содержащей 5—70% растворимого в воде высокомолекулярного продукта конденсации смеси дикарбамата диэтиленгликоля (I) и HCHO или I, HCHO и CH_3OH с молярным соотношением $HCHO : I = 2 : 1 — 3,5 : 1$ и $CH_3OH : I = 1 : 1 — 2,5 : 1$. Вязкость (В) 60%-ного водн. р-ра при 25° 2—25 *пуаз* (в частности, 6—20 *пуаз*). Композиция содержит в качестве катализатора 1—3% от веса продукта конденсации H_2SO_4, *n*-толуолсульфокислоты (II), этансульфокислоты (III), фосфата или тиоцианата NH_4, хлоргидрата (или другой соли) алифатич. оксиамина, напр. хлоргидрата 2-метил-2-аминопропанола-1 (IV). После нанесения указанной композиции (покрытие можно пластифицировать моноалкильным эфиром этиленгликоля, алкильные группы которого содержат 1—4 атома С) изделие сушат и отверждают при 82—177° и выше. Патентуются также получаемые изделия. Примеры. (а). К 613 *г* 36,7%-ного водн. р-ра HCHO прибавляют 480 *г* I, нагревают с обратным холодильником, кипятят 15 мин. (102°), отгоняют из смеси 63 *г* дистиллята (т-ра массы 104°), при 90° прибавляют 2,4 *мл* 50% H_2SO_4 до pH 3, кипятят ~15 мин. и определяют В (~0,5 *пуаз* при 25°), полимеризуют кипячением до В ~7 *пуаз* при 25°, охлаждают, разбавляют 150 *г* воды (до содержания твердых в-в ~50%), прибавляют 9,2 *г* окиси полиэтилена-октилфенола (ОПФ), содержащей ~10 ед. окиси этилена в молекуле ОПФ и нейтрализуют 50%-ным водн. р-ром NaOH до pH 7. К полученному продукту конденсации прибавляют 6% II (от веса твердого в-ва), покрывают картон, обработанный предварительно с лицевой стороны смесью белой глины с казеином, и нагревают при 118° 40, 50 и 60 сек., получая глянцевое, прозрачное, водо- и жироупорное покрытие. (б). Смесь 768 *г* I и 752 *г* 40%-ного р-ра HCHO в CH_3OH, содержащем 7% воды, нагревают до 70°, прибавляют 37 *мл* 85%-ной H_3PO_4 (pH ~2,7), нагревают до кипения (~91°), отгоняют 255 *г* спиртового дистиллята, разбавляют 110 *г* воды и кипятят до В ~10 *пуаз*. По охлаждении фильтруют, прибавляют 1% ОПФ и 3% II и покрывают картон с результатами, аналогичными (а). Аналогично (а) и (б) в других примерах показано применение других композиций в отдельности или в смеси с сополимером винилхлорида и винилацетата, с катализаторами — H_2SO_4, III или хлоргидратом IV, с добавлением трикрезилфосфата, ультрамарина и т. п. для покрытия картона, этикеток, обложек карманных книжек и т. п. Ю. Вендельштейн

59600 П. **Способ лощения откаландрированной бумаги с покрытием. Фрост, Лейн** (Method for cast calendering supercalendered coated paper. Frost Frederick H., Lane Robert E.) [S. D. Warren Co.]. Пат. США 2780563, 5.02.57

Патентуется технологич. процесс и оборудование для отделки и лощения откаландрированной бумаги (Б) с двух- или односторонним покрытием. Полотно сухой откаландрированной Б с покрытием увлажняют водн. р-ром в-в, в основном не содержащих суспендированных частиц, и, спустя 5—6 сек., направляющими прессовыми валиками приводят в соприкосновение с увлажненной полированной хромированной поверхностью цилиндрич. барабана с внутренним обогревом. В контакте с тонкой пленкой водн. р-ра на горячей поверхности барабана влага испаряется и проходит в виде паров через толщу Б. Съемные валы направляют Б с приобретенной высокой степенью лоска на накат. Пример. На полотно бумаги, для произ-ва которой в массный ролл на 680 *кг* волокна загружали 4,5 *кг* канифоли (абсолютно сухой), 18 *кг* каолина (абсолютно сухого), синий краситель и квасцы до pH 5,5, с двух сторон наносили покрытие. После нанесения первого слоя (вес покрытия 5,4 *г/м²*, состав: 50,6%-ная водн. суспензия из 1816 *кг* каолина, 544 *кг* крахмала, красителя и фунгицида) бумагу каландрировали. Состав второго покрытия: 40%-ная водн. суспензия из 27 *кг* каолина, 18 *кг* $CaCO_3$ и 7,2 *кг* казеина с добавлением красителя и щелочи до pH 8,95. Вес абсолютно сухих в-в двухстороннего покрытия составлял 7 *кг* на кипу бумаги (500 листов; формат 635 × 780 *мм*) или 11,5 *г/м²*. Расход жидкости для увлажнения полотна Б 5 *л/м²*; 1 *л* р-ра содержит 8,4 *г* аммиака, 6,8 *г* формальдегида, 0,7 *г* моноэтаноламинстеарата аммония и воду. Сухой остаток — 0,09%. Такого же состава р-р подают для увлажнения поверхности цилиндрич. барабана в кол-ве 24 *л/м²*. Перетекающий избыток подаваемого р-ра с pH 10,5 и содержанием твердого остатка по весу 1,4% составляет 85% от его общего кол-ва. Возможны другие варианты технологич. процесса, состава увлажняющего р-ра и др. Приведена схема. А. Соколова

59601 П. **Способ изготовления прозрачных воздухонепроницаемых бумаг. Курц, Тиниус, Кампхенкель** (Verfahren zur Herstellung transparenter, luftdichter Papiere. Kurz Günther, Thinius Kurt, Kamphenkel Lere). Пат. ГДР 10289, 26.08.55

В качестве пропитывающих материалов при изготовлении таких бумаг, напр. бумажной кальки, предложены продукты полимеризации циклич. ацеталей или кеталей многоатомных спиртов с цепями только из С-атомов или содержащих гетероатомы с числом членов в кольцах не менее 6, в частности полидигликольформаль (I). Применение I и его гомологов по сравнению с высыхающими маслами имеет то преимущество, что I растворим в воде и после испарения воды образует пленку. Это дает возможность применения данного способа к старым бумагам без какой-либо предварительной обработки при произ-ве бумаги или картона. Кроме воды, I растворим в ряде органич. р-рителей, что позволяет делать прозрачными рисунки на обыкновенной бумаге. Когда прозрачность становится ненужной, I может быть легко отмыт водой. Пропитанные указанными в-вами бумаги при соприкосновении с ними не дают жирных пятен, что наблюдается для бумаг, пропитанных минер. маслами.

Ю. Чельцова

59602 П. **Способ изготовления растительного пергамента с фунгицидными и бактерицидными свойствами. Шопмейер** (Verfahren zur Herstellung von vegetabilischem Pergament mit fungiciden und bactericiden Eigenschaften. Schoppmeyer Werner) [Heinrich Nicolaus G. m. b. H., Druck- und Papierverarbeitung]. Пат. ФРГ 966919, 19.09.57

Растительный пергамент (РП) с бактерицидными и фунгицидными свойствами изготовляют обработкой пергаментированного полотна (ПП) растворимыми в воде галоидированными фенолятами после так назы-

ваемой нейтр-ции, но до окончания высушивания в стадии, на которой р-р фунгицида легко проникает в ПП (в сушильной части машины для пергаментирования или предпочтительно в препаровочной ванне (ПВ). Пример. При произ-ве РП в ПВ, служащую для обработки мягчителями, напр. глицерином, глюкозой, NaCl и т. п., прибавляют пентахлорфенолят — Na (I) в конц-ии, зависящей от скорости машины для пергаментирования, из расчета на содержание 0,3% I в готовом РП. При применении обработанного РП для упаковки пищевых продуктов не наблюдается появления плесени и заметно снижается обычно наблюдаемое старение и прогоркание таких продуктов, как сыр, масло. Ю. Вендельштейн

59603 П. Изготовление парафинированой конденсаторной бумаги. Мансфельд (Paraffiniertes Papier zur Herstellung von elektrischen Kondensatoren. Mansfeld Hubert) [Robert Rosch G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 937806, 12.01.56

При изготовлении конденсаторной бумаги рекомендуется производить пропитку бумаги воском или парафином под давлением при т-ре ниже точки их плавления, что предупреждает в дальнейшем обратное превращение аморфных форм воска и парафина в кристаллические. Указанная обработка значительно увеличивает воздухонепроницаемость конденсаторной бумаги. Приведена схема расположения пропиточной ванны и прессующих валов. Ю. Чельцова

59604 П. Изготовление упрочненной бумаги и изделий. Стивенсон (Manufacture of reinforced paper and product. Stevenson William N.) [American Sisalkraft Corp.]. Пат. США 2739092, 20.03.56

Для изготовления слоистых материалов, напр. бумаги, намазывают полотно (П) волокнистого материала клеем и наматывают П в виде плотного рулона еще до того, как клей затвердеет; после затвердевания клея образуется рулон, у которого соприкасающиеся обороты П скреплены клеем друг с другом; затем рулон разматывают, при этом каждый слой бумаги расщепляется внутри листа. При намазывании П клеем на его поверхность могут быть наложены и закатаны в рулон продольные и поперечные нити, укрепляющие П. При последующем раскатывании затвердевшего рулона нити оказываются внутри вновь образующегося (за счет затвердевшего слоя клея и расщепленных слоев бумаги) полотна. В патенте приведены и другие варианты аналогичной переработки бумажного полотна и приложены схемы переработки бумаги и конструкций получаемого слоистого бумажного листа. М. Нагорский

59605 П. Дисперсии углекислого кальция и их получение (в бумажном производстве). Хансен (Calcium carbonate dispersions and method of making same. Hansen Gerald D. Jr) [Calgon, Inc.]. Пат. США 2750299, 12.06.56

Суспензия состоит из $CaCO_3$ (I), воды и нового диспергирующего агента (Д), представляющего собой сплавленную смесь из: а) 81—88% (предпочтительно ~83,5%) метафосфата Na с молярным отношением $Na_2O:P_2O_5$ от 0,9 : 1 до 1,5 : 1 (предпочтительно 1,1 : 1), б) 10—15% (напр., 11,5%) ZnO и в) растворимой в воде соли или гидроокиси K или Li, предпочтительно метафосфата, напр., метафосфата K с молярным отношением $K_2O:P_2O_5$ 1 : 1, в кол-ве 0,5—8%, предпочтительно ~5%. Компонент «в» можно механически примешивать к сплаву компонентов «а» и «б». Для диспергирования I применяют 0,5—2% указанной смеси «а», «б» и «в» от веса I. Патентуется также получение Д сплавлением смеси «а», «б» и «в» при ~1000° и последующим размалыванием. Получают тонкий не гигроскопичный, сохраняющийся без особых мер предосторожности порошок, хорошо растворимый в воде. Суспензии размолотого кальцита, особенно осажденного I, содержащего примеси 0,25—0,45% NaOH (препятствующие образованию дисперсий), без добавления указанного Д обладают при высоких конц-иях вязкостью, препятствующей (в бумажном произ-ве) их перекачиванию центробежным насосом. Добавление патентуемого Д устраняет этот недостаток, позволяя пользоваться более конц. суспензиями I, что экономит емкость аппаратуры, энергию на высушивание бумаги и устраняет отрицательное влияние примесей NaOH. Приведен график зависимости критической скорости сдвига в сек.$^{-1}$ от содержания патентуемого Д в суспензии I. Ю. Вендельштейн

59606 П. Форма для бумажного литья. Рандалл (Pulp Molding die. Randall Walter H.). Канадск. пат. 513952, 21.06.55

Аппарат для изготовления колоколообразных литых бумажных изделий имеет открытый формующий элемент (ФЭ), который в собранном состоянии может быть соединен или разъединен с корпусом формы. ФЭ состоит: из полой перфорированной стенки, имеющей внутреннюю формующую поверхность в основном в форме усеченного конуса и снабженной одним продольным разрезом; сетки, соответствующей по форме внутренней поверхности указанной стенки и снабженной двумя продольными кромками, соответствующими указанному продольному разрезу, а также верхним и нижним фланцами, перекрывающими верхний и нижний срезы формующей стенки; зажимных устройств на стенке по обеим сторонам разреза для зажимания в нем продольных кромок сетки; перфорированной донной части, образующей дно формы и покрытой сеткой, край которой прилегает к нижнему фланцу сетки боковой стенки, и креплений, предназначенных для удержания вместе боковой и донной частей в виде формующего элемента, независимо от состояния соединения или разъединения с корпусом формы. В. Пахомов

59607 П. Видоизмененный состав жироустойчивого парафинового покрытия для прессованного картона. Смит (Modified paraffin wax grease resistant coating composition and paperboard coated therewith. Smith Monroe F.) [Fibreboard Products Inc.]. Пат. США 2733225, 31.01.56

Жироустойчивые парафиновые покрытия (П) для прессованного картона (К) и подобных изделий, пригодных для упаковки жиросодержащих пищевых продуктов, а также в машиностроении для изготовления частей, в которых картон соприкасается с быстродвижущимися частями машин, состоят из парафина (I) с примесью меньшего кол-ва смеси твердых полиэтиленов (II) и микрокристаллич. воска (МВ). Общее содержание I и МВ в составе П должно быть ⩾80% по весу, в том числе I⩾90% от суммы I и МВ. МВ вводят в кол-ве 1—10% от общего кол-ва I и МВ для предотвращения отслаивания П, обусловливаемого введением в его состав II, плохо сочетающегося с I. II дозируют в кол-ве 1—20% от веса П, чтобы предотвратить снятие П с К при трении с быстродвижущимися частями машин, чему содействует наличие воска в П, I должен иметь т. пл. 54—65°, МВ 88—91°. II должны иметь мол. в. 3 000—29 000 и воскообразные свойства. Приведены примеры композиций П с соотношением (в вес. ч.) I, воска и II: 94 : 3 : 3; 92 : 5 : 3; 96 : 3 : 1 и 82 : 8 : 10. А. Закощиков

59608 П. Способ очистки сеточного стола. Бастин, Смит (Method of cleaning press wires. Bustin Norris Leo, Smith Charles T.) [Masonite Corp.]. Пат. США 2775170, 25.12.56

Для уменьшения износа сеточного стола (С), которым мокрое полотно картона, полученное формованием гидролизованного лигноцеллюлозного мат-

риала и содержащее 30—50% волокна и 75—50% воды, подают в горячий пресс, смачивают боковые края полотна 2—5%-ным водн. р-ром щел. детергента перед введением полотна в пресс. Под действием тепла и давления горячая вода и пар прорываются через С и очищают его от оклюдированных углеродистых в-в, что увеличивает срок службы С. При влажности полотна 50—70% р-р детергента проникает в полотно не более чем на 6 *мм*. В состав детергента входят естественные поверхностноактивные в-ва — соли жирных к-т или канифоли, синтетич. и щел. агенты — NaOH, ортосиликат Na, Na_3PO_4, Na_2CO_3, тетраборат Na, тетра-Na-пирофосфат и (или) полифосфаты Na. Пример. При смачивании полотна р-ром 13,6 *кг* Oakite № 24 в 209 *л* воды с 1 $м^2$ С получают следующие кол-ва $м^2$ жесткого картона до замены С: по старому способу 128, 164 и 217; по данному способу соответственно 259, 286 и 564.

Ю. Вендельштейн

59609 П. **Складчатая оболочка. Близзард, Ферт, Уинкуп** (Shirred casing. Blizzard James R., Firth John W., Wynkoop Lewis M.) [Tee-Pak, Inc.]. Пат. США 2723201, 8.11.55

Патентуется новый вид изделия — сплошная целлюлозная оболочка круглого сечения, на всем протяжении сложенная в правильные складки и спрессованная; при натяжении способная расправляться и вытягиваться до полной длины.

А. З.

59610 П. **Способ изготовления огнеупорных или трудно воспламеняющихся волокнистых материалов. Бараньи** (Verfahren zur Herstellung von feuerfesten bzw. schwer entflammbaren Faserstoffprodukten. Baranyi J.). Пат. ФРГ 957182, 31.01.57

Огнеупорные или трудно воспламеняющиеся волокнистые материалы, жесткие и мягкие плиты, картон и т. п., изготовляют гидролизом волокнистых в-в в кислой среде с одновременным добавлением неорганич., предпочтительно кислых солей, снижающих воспламеняемость и горючесть, напр. двойных солей — фосфата-силиката Ca и или фосфата Ca-силиката Mg и т. п., с последующей нейтр-цией и добавлением минер. в-в — силикатов Mg или Al, напр. талька, слюды, асбеста, каолина, глины и т. п. Предгидролиз волокна разрыхляет последнее и обеспечивает проникновение огнеупорных в-в между или внутрь клеток. Примеры. (а). 100 *кг* суспензии целлюлозы обрабатывают при 20° 100 *л* 10%-ного р-ра кислого Ca-Mg-сульфата, оставляют на 1 час, нейтрализуют 12 *кг* $Ca(OH)_2$ и перерабатывают полученный продукт обычным способом. (б). 45 *кг* томасшлака обрабатывают 1000 *л* 10%-ной HCl до растворения бóльшей части шлака. Р-ром, состоящим преимущественно из свободной фосфорно-кремниевой к-ты и $CaCl_2$, обрабатывают 1000 *кг* измельченных отходов древесины. После выдерживания в течение некоторого времени для протекания предгидролиза реакционную массу нейтрализуют 150 *кг* $Ca(OH)_2$ и тотчас перерабатывают или сушат. После нейтр-ции, но до высушивания можно прибавлять для повышения огнестойкости тальк, слюду и т. п.

Ю. Вендельштейн

59611 П. **Паропроницаемые гипсовые плиты с бумажным покрытием. Риддел, Керк** (Vapor-permeable gypsum board. Riddell Wallace C., Kirk George B.) [Kaiser Gypsum Co., Inc.]. Пат. США 2776234, 1.01.57

Предложен способ произ-ва водонепроницаемых, но проницаемых для паров гипсовых облицовочных плит. Массу из смеси безводн. гипса и воды наносят между слоями бумаги (Б), после чего на внешнюю поверхность слоев Б наносят водн. р-р солянокислой соли комплексного соединения (КС) Cr^{3+} и органич. к-т с числом С-атомов ⩾ 10 в кол-ве 0,1—1 ч. сухого КС на 1 $м^2$ поверхности Б; сформованные плиты высушивают при т-ре 100—250°. В качестве КС применяют, напр., комплексы с олеиновой или стеариновой к-тами, выпускаемые фирмой Дюпон под названием Квилон (Quilon), и имеющие ф-лу $C_{18}H_{36}O_3Cr_2Cl_4$. Сообщение водонепроницаемости бумажному покрытию с сохранением его проницаемости для паров достигается в процессе изготовления гипсовых плит. КС готовят в виде смеси 30% КС, 58—60% изопропанола и 10—12% воды. Эту смесь наносят на Б в виде 1—10%-ного водн. р-ра. Для получения особо прочной бумаги при изготовлении р-ра для покрытия Б на 96 ч. воды берут 2 ч. КС и добавляют 2 ч. нейтрализующего р-ра, состоящего из 78,3% воды, 16,5% мочевины, 5,0% муравьинокислого натрия и 0,2% муравьиной к-ты. Вследствие такой частичной нейтр-ции pH изменяется от 2,5 до 3,0 и больше. Приведен пример изготовления водоотталкивающих, но проницаемых для паров гипсовых плит. В машине для изготовления плит между листами бумаги помещают слой из массы, состоящей из гипса и воды с добавлением малых кол-в крахмала или декстрина в качестве связующего и в качестве замедлителя — малых кол-в воздухсодержащих в-в: измельченного шлака, органич. волокон или асбеста. Перед выходом из машины на Б тем или иным способом наносят р-р КС, содержащий 0,6% КС, и 0,16—1,20% изопропанола в воде, после чего производится сушка при т-ре 176—100°. Применяют 0,6 *г* КС на 1 $м^2$ поверхности Б или 1,2 *г* на 1 $м^2$ плиты при двустороннем покрытии бумажными слоями.

А. Закощиков

См. также: Механизм термич. разложения целлюлозы 59781. Разложение целлюлозы грибами 21926Бх. Эфиры целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза 59713. Уд. объемы и коэф. термич. расширения системы нитроцеллюлоза-дибутилфталат-ацетон 59720. Кремнийорганич. соединения с нитратцеллюлозой 59780, 59783. Волокна из лигнина целлюлозного произ-ва 59476. Автоматич. процесс регенерации Na_2S на целлюлозных з-дах 57764. Электронографич. и электронно-микроскопич. исследование целлюлозных волокон 59728. Упаковочные материалы из картона и бумаги для пищевых продуктов 59216—59218. Тепло- и звукоизоляц. материалы 59354. Применение целлюлозных материалов в керамич. пром-сти 58113. Графики для определения: хлор-газа, насыщ. парами воды 58012; растворимости хлора в воде 58013; теплоты испарения жидкого хлора 58014; вязкости жидкого хлора 58015

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

59612. **Микроскопические наблюдения волокон хлопка, деградировавших под воздействием ферментов. Марш** (Mickroscopic observations on cotton fibers subjected to enzymatic degradation. Marsh Paul B.), Text. Res. J., 1957, 27, № 11, 913—916 (англ.)

Микроскопическими наблюдениями препаратов волокон хлопка, подвергавшихся воздействию культур *Myrothecium verrucaria* 1334.2 и *Chaetomium globosum* 1042.4, установлено образование поперечных трещин с последующим распадом волокон на короткие фрагменты. Наблюдались также спиральные трещины, отнесенные (предположительно) за счет сепарации целлюлозных цепей. Влияние предварительных механич. повреждений на последующее микробиологич. воздействие не подтверждено.

Л. Беленький

59613. Цианоэтилирование хлопка и льна. Садов Ф. И., Соколова Н. М., Текстильная пром-сть, 1956, № 5, 33—36

Нити, извлеченные из миткаля, содержащего после цианоэтилирования 2,3—2,6% связанного N, не изменили своей прочности после 10 недель пребывания в земле, в то время как контрольные нити из необработанного миткаля через 6 дней испытания показали полную потерю прочности. Светостойкость миткаля после процесса цианоэтилирования несколько повышается. Краситель прямой чистоголубой дает на обработанном миткале более интенсивные и более прочные к мылу окраски, но с пониженной светопрочностью. Кислотный синий К окрашивает волокно в присутствии ионов одновалентной меди. Черный анилин показал несколько пониженную, а нерастворимый азокраситель (азотол А и диазоль розовый О) несколько повышенную светопрочность по сравнению с окрасками на обычном миткале. Н. Соколова

59614. Клетки джутового и хлопкового волокна. Сен (Fibre cells of jute and cotton. Sen K. R.), Jute and Gunny Rev., 1957, 9, № 8, 1399, 1401, 1403 (англ.)

59615. Исследование некоторых волокон джута рентгенографическим методом. Чаудхури, Хук, Хусейн (The study of some jute fibres by X-ray diffraction method. Chaudhury A. M., Huq M. S., Husain B.), Pakistan J. Scient. Res., 1957, 9, № 2, 77—82 (англ.)

Получены и исследованы рентгенограммы (Р) четырех образцов волокон джута в воздушно-сухом, экстрагированном (смесью спирта и эфира 1 : 1), мерсеризованном и делигнифицированном состояниях. Р сырца характеризуются интенсивным аморфным рассеянием (фон), исчезающим после очистки. Сравнение Р природной и мерсеризованной целлюлозы показывает, что периоды идентичности по оси *b* (моноклинич. решетки) при мерсеризации не изменяются. Наблюдается вытягивание интерференций вдоль колец Дебай — Шеррера за счет изменения степени ориентации молекул целлюлозы. Р образцов разных селекций идентичны и отличаются лишь ориентацией молекул. Лигнин является цементирующим в-вом и его удаление не изменяет общей структуры. Л. Беленький

59616. Действие на шерсть двуокиси селена. Холкер, Спикман (The action of selenium dioxide on wool. Holker J. R., Speakman J. B.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 1, 1—3 (англ.)

Сравнительные испытания механич. свойств и определения содержания серы (в виде дисульфидных и сульфгидрильных группировок) в образцах человеческого волоса и шерстяной ткани исходных, обработанных SeO_2, восстановленных тиогликолевой к-той, а также обработанных SeO_2 после восстановления, устанавливают факт образования в последних новых поперечных связей, содержащих Se. При этом один атом Se связывает два остатка цистеина. Образование связей типа тетрацистеинилселена мало вероятно из-за отдаленного относительного расположения соседних цистиновых связей в исходной шерсти. А. М.

59617. Активированный перекисный способ беления. Стил, Роджерс (Activated hydrogen peroxide bleaching process. Steele W. R., Rogers S. M.), Text. Inds, 1958, 122, № 1, 105—106 (англ.)

Комбинированный гипохлоритно-перекисный способ беления позволяет снизить расход H_2O_2 и вспомогательных продуктов и при этом обеспечить лучшую и значительно более устойчивую к хранению белизну хлопчатобумажной ткани (88,5%), более высокую ее влагопоглощаемость (40,1%) и низкий показатель текучести (3,05). По этому способу (способ Сольвей) производят кратковременную предварительную отбелку ткани NaClO (получаемым из NaOH и Cl_2), которая заключается в 1-минутной пропитке р-ром гипохлорита с содержанием 1—4 *г/л* активного Cl (0,1% NaClO к весу ткани) и 10—20-минутной лежке ткани. Затем непромытую ткань обрабатывают в перекисной ванне (конц-ию которой понижают на 50% против обычной). Часть H_2O_2 расходуется на разложение NaClO, а остальная часть — на завершение отбелки. Предполагается, что выделяемый при разложении NaClO активный O_2 также участвует в процессе беления. При использовании непрерывного способа перекисного беления необходимо встроить в агрегат дополнительную пропиточную машину и джейбокс для гипохлоритной обработки. Джейбокс целесообразно конструировать из дерева с полиэтиленовой обкладкой. При проведении процесса в котлах дополнительного оборудования не требуется. О. Голосенко

59618. Интенсификация диффузии красителей в целлюлозу. Ростовцев В. Е. (Die Intensivierung der Diffusion der Farbstoffe in Zellulosefasern. Rostowzew W. E.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 12, 1250—1253, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 23564.

59619. Явление (образования) пограничной пленки при крашении ацетилцеллюлозы. Скинкл, Шерберн (Interfacial film phenomena in the dyeing of cellulose acetate. Skinkle John H., Sherburne Edwin C.), Amer. Dyestiff Reporter, 1957, 46, № 21, 749—760 (англ.)

На основе изучения процесса крашения дисперсными красителями (К) ацетилцеллюлозного волокна показано образование пограничной жидкой пленки, удерживающей значительные кол-ва К. Наличие такой пленки на поверхности волокна сохраняется в течение всей длительности процесса крашения, изученной до 5 суток. В первой стадии процесса конц-ия К в пленке нарастает, затем сохраняется на постоянном уровне ~3 часа. В дальнейшем адсорбция К волокном идет почти исключительно за счет снижения конц-ии К в пленке, а не в ванне. Процесс адсорбции К ацетатным волокном протекает по механизму диффузии, что следует из того, что кривая, характеризующая отношение кол-ва поглощенного К к корню квадратному из времени крашения, имеет в первый период процесса прямолинейный характер. При крашении вискозного шелка прямыми К или шерсти кислотными К подобная пограничная жидкая пленка не образуется. О. Голосенко

59620. Влияние красителей на разрушение хлопка при стирке и хлорной отбелке. Сиро, Булиго (Influence des colorants sur la dégradation au lavage et à la javellisation du coton. Cyrot J., Bouligaud J.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 70, 7—19 (франц., рез. англ.)

Образцы хлопчатобумажной ткани, окрашенные 3 прямыми и 7 кубовыми антрахиноновыми красителями, были инсолированы на федометре. Другую серию тех же образцов подвергали воздействию повторных стирок с применением хлорных белящих агентов (стирка при 100° в р-ре Na_2CO_3 и мыла, промывка, обработка р-ром гипохлорита Na, антихлорная обработка, промывка, сушка, утюжка). Степень разрушения волокна контролировали измерением вязкости медноэтилендиаминовых р-ров целлюлозы. Работа подтвердила ранее известные наблюдения, что желтые и оранжевые красители ускоряют фотохимическое разрушение целлюлозы, а фиолетовые, синие и голубые красители оказывают защитное действие. Влияние красителей на разрушение хлопка при стирке с белением значительно меньше выражено. Некоторые желтые красители ускоряют разрушение, в особенности, при первых стирках, зеленые красители оказывают небольшое защитное действие, но боль-

шинство исследованных красителей не проявило никакого влияния. О. Голосенко

59621. **Электронная теория валентности для пояснения химических превращений в текстильной химии. Химические реакции органических соединений в свете электронной теории валентности. Часть I, II.** Кадах (Die Elektronentheorie der Valenz zur Erklärung chemischer Umsetzungen in der Textilchemie. Chemische Umsetzungen organischer Verbindungen im Blickfeld der Elektronenvalenztheorie. I, II. Kadach P.), Textil-Praxis, 1958, 13, № 1, 80—84, (10); № 2, 185—189 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

I. Изложены общие основы электровалентной природы связи, влияние заместителей на распределение электронной плотности в бензольном кольце.

II. На примере получения текстильных вспомогательных продуктов показано значение электронной теории строения органич. соединений для понимания сущности протекающих р-ций. К. Маркузе

59622. **Химия ониевых соединений и значение их для текстильной химии и текстильно-отделочного производства. I.** Рат (Der Chemismus der Oniumverbindungen und ihre Bedeutung für die Textilchemie und Textilveredlung I. Rath H.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 2, 181—188; № 3, 321—322; № 6, 656—662; № 7, 794—799; № 8, 927—932; № 10, 1166—1171; № 11, 1290—1925; № 12, 1406—1410 (нем.)

59623. **Ацетали из поливинилового спирта и оксиароматических альдегидов. Их химическое окрашивание, основанное на сочетании с диазониевыми соединениями.** Танабэ, Мацубаяси (Tanabe Kenichi, Matsubayashi Kanji), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 9, 623—628 (японск.; рез. англ.)

Термообработанные волокна из поливинилового спирта (ПВС) могут быть превращены в окрашенные высокомолекулярные соединения. Для этого действием оксиароматич. альдегидов переводят ПВС в ацеталь, который сочетают с диазосолями. Для придания устойчивости к кипящей воде исходное волокно должно быть обработано формальдегидом или бензальдегидом. Оксиароматич. альдегиды, содержащие в ароматич. кольце электроотрицательные группы (—NO_2, —COOH, —Br), более легко дают ацетали с ПВС, однако, принимая во внимание необходимость последующего копулирования с диазосоединениями, лучше применять оксиароматич. альдегиды, не содержащие электроотрицательных заместителей, даже если при этом значительно понижается полнота взаимодействия. Выявлено, что при обработке ПВС оксинафтальдегидом или резорцилальдегидом достаточно введения даже нескольких десятых молярных процентов ацетальных групп, чтобы обеспечить возможность глубокого окрашивания волокна. В результате сочетания с диазосоединениями различных ароматич. аминов получают окраски желтых, оранжевых, красных, пурпурных, коричневых и черного цветов. Однако в этой гамме отсутствуют окраски синих и голубых оттенков. О. Голосенко

59624. **Крашение и отделка изделий из волокна дайнел.**—(Finishing and dyeing of 'Dynel' fabrics.—), Fibres, 1957, 18, № 12, 397—399 (англ.)

Общие сведения о свойствах акрилового волокна дайнел, особенностях его переработки и способах крашения и отделки изделий, содержащих дайнел в смеси с шерстью, вискозой и хлопком. И. Козлов

59625. **Крашение тергаля в присутствии переносчиков и влияние переносчиков на механические и физические свойства волокна.** Лионне (Teinture du tergal par la méthode des carrieurs et influence des carrieurs sur les propriétés mécaniques et physiques de la fibre. Lyonnet Jacques), Rev. text., 1957, 56, № 9—10, 593—599 (франц.)

Изучено влияние конц-ии *о*-фенилфенола, *n*-фенилфенола, метилфенилкарбинола, метилового эфира салициловой к-ты, ксилола, толуола, *о*-дихлорбензола, а также бензойной и салициловой к-ты на свойства филаментарного полиэфирного волокна тергаль. Получены кривые изменения нагрузки, отвечающей пределу эластичного удлинения нити (2%), изменения величины удлинения нитей под определенным грузом (800 *г*) и изменения усадки нитей, под влиянием нарастающей конц-ии переносчика в ванне. Обработка образцов производилась в условиях крашения, при модуле 1 : 40, т-ре 100° и длительности 90 мин. О. Голосенко

59626. **Найлоновое волокно и ткань. Часть II.** Мехра (Nylon fibre and fabric. Part II. Mehra Avinash), Indian Text. J., 1956, 67, № 795, 170—172 (англ.)

Рассмотрены методы стабилизации, отбелки и крашения изделий из найлонового волокна. Часть I см. РЖХим, 1957, 59270. Р. Муромова

59627. **Обработка тканей из смесок триацетата и вискозы.** Уордл (Processing triacetate/viscose blend cloths. Wardle J.), Man-Made Text., 1957, 34, № 403, 70—72 (англ.)

Рассматриваются технологич. процессы подготовки, крашения и отделки указанного вида тканей и даются практич. рекомендации фирмы Курто. О. Голосенко

59628. **Замечания о крашении и применении виполана. II. Крашение виполана. Указания о его применении.** Гралинский (Uwagi o barwieniu i zastosowaniu wipolanu. II. Barwienie wipolanu. Wskazówski odnośnie jego zastosowania. Graliński Mirosław), Włókiennictwo, 1956, 5, № 5, 116—118 (польск.)

Рассмотрены методы крашения, а также группы красителей, пригодных для крашения казеинового волокна (КВ) виполан. Принимая во внимание малую устойчивость КВ к воде и большие трудности крашения смесок шерсть — КВ, это волокно находит очень ограниченное применение для изготовления текстильных изделий. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 64948. M. Kowalski

59629. **Крашение при высоких температурах.** Яннароне (Why high temperature dyeing? Iannarone J. J., Jr), Canad. Text. J., 1957, 74, № 26, 47—52 (англ.)

Обсуждены условия и преимущества крашения (К) отдельных видов волокон при т-рах > 100°. Такие способы К позволяют во многих случаях значительно повысить процент использования красителей, а в случае волокон дакрон и арнел избежать применения дорогостоящих переносчиков. При т-рах > 100° значительно сокращается продолжительность обработки, улучшается эгализация красителя и глубина прокраса пряжи, повышается прочность крашения. Указаны виды оборудования, применяемого для крашения под давлением, и производственные режимы. Отмечены области применения и условия крашения при т-ре > 100° также из неводн. среды (термозольный способ, способы крашения с применением расплавленной мочевины, диэтиленгликоля). О. Голосенко

59630. **Высокотемпературное крашение на аппаратах с циркулирующей ванной.** Стеверлинк (Über das Färben mit hohen Temperaturen auf Apparaten mit zirkulierender Flotte. Steverlynck Baudoin), Textil-Praxis, 1956, 11, № 2, 155—160 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор развития конструкций циркуляционных красильных аппаратов. Применение т-р > 100° позволяет значительно повысить скорость процесса, улучшить прокрас волокна и равномерность окрасок, поскольку

с повышением т-ры выше известного предела субстантивные свойства красителей понижаются. Для крашения при т-ре $> 100°$ предложено применять аппараты системы Стеверлинка, в которых создается статич. давление, превышающее упругость паров нагретой жидкости. Это устраняет вскипание жидкости по пути к насосу и обеспечивает хорошую циркуляцию. Разработан новый так называемый интегральный способ крашения, при котором краситель вводят в аппарат постепенно, со скоростью, не превышающей скорость диффузии красителя внутрь волокна. Проведение процесса крашения при невысоких конц-иях красителя в ванне особенно рекомендуется при использовании красителей с низкой или ограниченной растворимостью.

П. Морыганов

59631. **Крашение пряжи из синтетических волокон на шпулях ромбической мотки. Зам** (Das Färben von Chemiefäden auf Rautenspulen. Sahm Georg), Melliand Textilber., 1956, 37, № 9, 1071—1072 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Крашение пряжи из синтетич. волокон на шпулях обычной или прецизионной крестовой мотки не дает удовлетворительных результатов. Это объясняется неравномерным расположением нитей в различных слоях при их наматывании на шпулю, что создает неодинаковое сопротивление прохождению красильного р-ра. Баденской анилиновой и содовой фабрикам удалось добиться равномерного крашения пряжи из различных синтетич. волокон при условии ромбич. их намотки на шпули. Описан принцип работы новой мотальной машины, обеспечивающей идеально-равномерную и мягкую намотку нитей на цилиндрич. шпули при постоянной величине их натяжения.

П. Морыганов

59632. **Крашение на красильной машине «доминант» завода Гербер (в Крефельде). Фогель** (Färben auf der «Dominant»-Färbemaschine der Maschinenfabrik Gerber, Krefeld. Vogel R.), Textil-Praxis, 1956, 11, № 4, 393—396 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны конструкция и режим крашения моточной пряжи на машине «доминант». На этой машине можно красить пряжу из различных волокон прямыми, кубовыми, холодными и целлитоновыми красителями. Более подробно приведены режимы и рецептура крашения вискозной пряжи кубовыми красителями в различные оттенки.

П. Морыганов

59633. **Новые области применения плюсовочно-роликовой системы. Мельбин** (New aspects of the Pad-Roll system. Mellbin Bertil), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 21, 770—776 (англ.)

Обсуждается опыт использования установки Svenska Textilmaskinfabriken, первоначально предназначенной для крашения тканей по плюсовочно-роликовому методу, также и для целей расшлихтовки, отварки и хлоритного беления тканей. Внесенные в конструкцию установки усовершенствования делают ее теперь вполне универсальной.

О. Голосенко

59634. **Проблемы, связанные с разработкой нового ассортимента красителей для синтетических волокон. Вюрц** (Probleme bei der Aufstellung neuer Farbstoffsortimente für synthetische Fasern. Würz Albrecht), Textil-Praxis, 1958, 13, № 1, 66—69, (10) (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждаются вопросы, которые приходится разрешать производящим красители з-дам, при проведении испытаний, выборе и разработке новых марок красителей, предназначаемых для крашения того или иного вида синтетич. волокон.

К. Маркузе

59635. **Имитация замши. Соломон** (Imitaţie de «piele de căprioară». Solomon I.), Ind. textila, 1957, 8, № 8, 361—365 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Технологический процесс крашения и отделки трикотажного полотна, изготовленного с применением двух основ на машине Симплекс, состоит из следующих операций: отварки полотна, сушки, плюсования р-ром NaOH, уд. в. 1,263, промывки, нейтр-ции, сушки на сушильной раме или на каландре с сукном, обработки на наждачной машине, крашения, сушки, аппретирования, сушки и обработки на щеточной машине.

О. Славина

59636. **Непрерывное проявление окрасок диазаминовыми красителями. Керн** (Das kontinuierliche Entwickeln von Färbungen mit Diazaminfarbstoffen. Kern R.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 1, 65 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При непрерывном способе диазотирования и сочетания прямых красителей, проводимом на широкопрогонном аппарате, необходимо пользоваться подогретыми р-рами. Во избежание сильного выделения окислов азота р-ры $NaNO_2$ и HCl должны находиться в раздельных ваннах. Рекомендуется следующий режим обработки: мокрый отжатый материал пропускают последовательно через р-р $NaNO_2$ 20 *г/л*, р-р HCl 20 *г/л*, промывную ванну, р-р β-нафтола 10 *г/л* (или диамина) и последующие отделения аппарата с моющими ваннами. Т-ра р-ров HCl, $NaNO_2$ и β-нафтола должна поддерживаться на уровне 50°, а длительность обработки ткани в каждом из них составлять 15 сек. Между всеми отделениями аппарата должны находиться отжимные валы. Приведен список диазаминовых красителей, дающих по этому способу результаты, не уступающие получаемым при обычном способе проявления.

О. Славина

59637. **Цибалановые красители. Бибель** (Barwniki cibalanowe. Bibel Tadeusz), Włókiennictwo, 1956, 5, № 5, 119—120 (польск.)

Рассмотрены свойства и особенности цибалановых красителей, приведены способы крашения и практич. сведения.

M. Kowalski

59638. **Применение в крашении хромсодержащих красителей с комплексом 1 : 1. Вюрц** (1 : 1-Chromkomplexfarbstoffe in der Färberei. Würz Albrecht), Z. ges. Textilind., 1955, 57, № 11, 625-626 (нем.)

При крашении палатиновыми и неолановыми красителями (К) шерсти применение вспомогательных в-в, взаимодействующих с К (палатиновая соль 0, неканиль АС спец.), позволяет без ухудшения равномерности окрасок снизить необходимую конц-ию H_2SO_4 в ванне в ~ 2 раза. Применение неопалатиновых К обеспечивает получение более прочных окрасок, общая прочность которых соответствует К с комплексом 1 : 2 (цибалановые и иргалановые К). Вследствие особенности строения неопалатиновые К окрашивают шерсть в обычных условиях кислотного крашения. Это способствует сохранению прочности волокна и повышению его прядильной способности. Благодаря способности К обеспечивать хорошее прокрашивание материала они представляют особенный интерес для крашения фетровых колпаков. На полиамидных волокнах неопалатиновые К дают менее прочные окраски. Поэтому смешанные изделия из шерсти и полиамидных волокон более целесообразно окрашивать К палатинового типа.

Н. Соколова

59639. **Опыт тинкториальной синоптики индантренов. Вебер** (Versuch einer tinktoriellen Synoptik der Indanthrene. Weber F.), Prakt. Chem., 1957, 8, № 12, 416—417 (нем.)

Краткие пояснения к обзорной таблице красильных свойств индантреновых красителей и перечень литературы, использованной при составлении таблицы.

Л. Беленький

59640. **Влияние продолжительности запаривания при плюсовочно-запарном способе крашения микродис-**

персными цибаноновыми красителями. Петер, Ульрих (Über den Einfluss der Dämpfzeit in der Rad-Steam-Färberei mit Cibanonfarbstoffen mikrodispers. Peter M., Ulrich P.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 11, 1141, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Установлено, что при крашении микродисперсными марками цибаноновых красителей требуется кратковременное пребывание ткани в зрельнике (15—40 сек.). Более длительное запаривание может вызвать нежелательное изменение оттенка. И. Козлов

59641. **Крашение ацетатного волокна. Садов Ф. И., Калинина К. Г.**, Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти, 1957, № 1, 143—150

Найдено, что обработка ацетатного волокна (А) в буферном р-ре из NaOH и Na_2HPO_4 при pH 10,6—10,8 и т-ре до 60° в присутствии одного из «защитных» реагентов: мочевины (100 *г/л*), формалина (10—30 *г/л*), препарата ДЦУ (30 *г/л*) или ронгалита (20—30 *г/л*) — значительно повышает набухание волокна, почти не изменяя при этом механич. свойств, содержания ацетильных групп и растворимости А в ацетоне. Предложен следующий режим и рецептура крашения А нерастворимыми азокрасителями. Ткань обрабатывают в ванне, содержащей (в *г/л*): азотола 10, ализаринового масла (50%) 3, NaOH (20%) 12—16, Na_2HPO_4 24, формалина 10 (или ДЦУ 30), в течение 20 мин. при 45—55°, отжимают и проводят сочетание при 20—30° в течение 20—40 мин. в р-ре диазоля 2—5 *г/л*. В присутствии перечисленных защитных добавок возможно проведение крашения А щел. р-рами диазаминолов или кубовых красителей. И. Козлов

59642. **Новый подход к крашению целлюлозы. Уэстон** (New approach to cellulose dyeing. Weston C. D.), Dyer, 1958, 119, № 3, 175 (англ.)

В результате взаимодействия проционовых красителей с природной или регенерированной целлюлозой при pH 9,5—11,0 происходят замещение водорода OH-группы целлюлозы на остаток красителя. Полагая, что р-ция протекает только в аморфных частях целлюлозы при оттенках средней интенсивности на 1 молекулу красителя приходится ~100 ангидроглюкозных остатков. Скорость р-ции довольно высока. При 100° она протекает в 3—6 сек., а при 20—25° за промежуток времени, не превышающий длительности обычного производственного цикла крашения. При кислом гидролизе ковалентная хим. связь между красителем и волокном нарушается. На этом основан способ частичной сгонки красителя с окрашенных изделий. Светопрочность всех красителей желтых и голубых цветов высокая, но красителей красного цвета умеренная. Особенность проционовых красителей состоит в том, что у них показатель светопрочности не ухудшается даже при сильном снижении конц-ии красителя на волокне. При плюсовании р-ром красителя и $NaHCO_3$ светлые оттенки закрепляются в процессе сушки ткани. При темных оттенках требуется увеличить длительность взаимодействия, что достигают введением в плюсовочный р-р высоких конц-ий мочевины или применением запаривания высушенной ткани. При красителях, обладающих повышенным сходством к волокну (пропион желтый R, ярко-оранжевый G), введение в р-р нейтр. электролита позволяет выпустить сушку ткани перед процессом запаривания. О. Голосенко

59643. **Практический опыт крашения смешанных тканей из шерсти и дралона. Бон** (Praxiserfahrungen beim Färben von Wolle/Dralon-Mischungen. Bohn K.), Textil-Praxis, 1956, 11, № 8, 828—832 (нем.)

При крашении (К) тканей из смесок шерсти и дралона (Д) применяют главным образом катионные (астразоновые) красители в комбинации с шерстяными анионными красителями. Шерстяное волокно быстро выбирает катионные красители из ванны и поэтому вначале шерсть окрашивается ими значительно интенсивнее Д. Однако вследствие того, что Д имеет более высокое сродство к этим красителям, при последующем К краситель постепенно переходит с шерсти на Д. Степень выравнивания определяется т-рой К, величиной pH, вспомогательными добавками и длительностью К. В статье приведен список красителей и вспомогательных в-в, наиболее пригодных для К смесей из шерсти и Д. Описаны три проверенные автором способа К (двухванный, однованный и однованный ступенчатый), которым дана сравнительная оценка. Лучших результатов достигают при двухванном способе К, при котором сперва применяют катионные, а затем кислотные красители. П. Морыганов

59644. **Исследование свойств крахмальных загусток для ситцепечатных красок. Маклашин А. И.**, Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти, 1957, № 1, 155—165

Предложена методика испытания отдельных свойств крахмальных загусток (З) (вязкости, эластичности, пластичности, клейкости, смываемости, процента расщепленного крахмала). Изучено влияние различных добавок (олеиновой к-ты, касторового и хлопкового масла, контакта и др.), а также расщепляющей к-ты на свойства З и даны оптимальные нормы расхода материалов. Следующие качеств. показатели крахмальной З обеспечивают вполне удовлетворительные результаты печати: вязкость 1200—2500 *пауз*; эластичность 700—850 *дин/см*^{2}, пластичность 0,3—1,0 сек.$^{-1}$; подвижность 0,00003—0,00008 *г*$^{-1}$/*см*$^{-1}$; клейкость 11—14 *г/см*^{2}; расщепленного крахмала 56—62%; полнота смываемости З с ткани 75—80%. И. Козлов

59645. **Проблемы красителей для печати. Крист** (Problèmes des colorants en impression. Christ W.), Teintex, 1957, 22, № 6, 456, 459, 461—462, 465 (франц.)

Обзор по применению новых видов красителей и способов печати тканей. О. Славина

59646. **Применение ИК-нагревания для подсушки текстильных изделий. Вальтер** (Use of infra-red heating in predrying of textiles. Walter Leo), Text. Mercury and Argus, 1957, 137, № 3569, 351, 353—355 (англ.)

На ряде практич. примеров поясняется целесообразность установки ИК-ламп для предварительного подогрева или подсушки текстильных изделий, поступающих в сушильные, нагревательные или конденсационные камеры и аппараты. Теплота излучения вызывает быстрый разогрев материала, что позволяет заметно повысить скорость и производительность оборудования. О. Голосенко

59647. **Аппретирование тканей поливинилацетатом. Санауха-Бонфиль** (Los aprestos de acetato de polivinilo. Sanahuja Bonfill Alberto), Textil. Supl. técn. y inform., 1957, 3, № 165, 8—9 (исп.)

При аппретировании тканей поливинилацетатной эмульсией (I) на изделиях после сушки образуется бесцветная термопластичная прозрачная пленка, плотно закрепляющаяся на всех видах волокон и хорошо противостоящая действию воды, каландрования и глажения. Кратковременное выдерживание ткани после аппретирования I при 150° повышает устойчивость пленки к действию горячей воды. В результате аппретирования ткани I сопротивление разрыву и истиранию повышается, а способность к загрязнению — снижается. В отдельных случаях аппретирование вызывает некоторое изменение оттенка окраски. I обычно применяют в смеси с пластификаторами (дибутилфталат, трикрезилфосфат), наполнителями (декстрин, крахмал, казеин), латексами, ZnO, TiO_2, а также смолами и поверхностноактивными в-вами. Для повышения вязкости к I могут быть добавлены поливинило-

вый спирт, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и т. д. В. Дашунин

59648. **Некоторые новые способы текстильной отделки.** Эванс (Einige neuere Verfahren in der Textilausrüstung. Evans J. G.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 8, 921—924. Diskuss., 924 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены новые виды отделки хлопчатобумажных и вискозных тканей, получившие практич. применение в английской текстильной пром-сти: тисненые, противосминаемые, устраняющие надобность в глажении изделий после стирки, водоотталкивающие, огнестойкие. Даны краткие сведения об условиях проведения технологич. процессов и применяемых химикатах. О. Голосенко

59649. **Огнестойкая пропитка текстильных материалов бинарными смесями некоторых солей.** Арсениевич, Янчич, Трифунович, Ристанович (Impregnacija tekstila binarnim smešama nekih soli koje ga čine otpornim prema dejstvu vatre. Arsenijevic Miro, Jančič Miodrag, Trifunovič Dušan, Ristanovič Radmila), Tehnika, 1957, 12, № 1, Hem. ind., 11, № 1, 2—7 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Исходя из того, что смеси солей плавятся при более низких т-рах, чем отдельные компоненты, причем образуется жидкая фаза, равномерно покрывающая огнестойким слоем всю поверхность текстильного изделия, а также из того, что расплав смеси солей дает более высокий эффект защиты, чем расплав отдельных солей, было изучено огнестойкое действие бинарных смесей солей, взятых в различных мол. соотношениях на тканях из хлопка, регенерированной целлюлозы и пеньки. Результаты показали, что наилучший эффект дает пропитка двойной смесью $(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4$ при соотношении в пределах от 40 до 60% любого компонента. Эта смесь начинает плавиться при 95° в то время, как более устойчивая компонента начинает разлагаться при 513°. Несколько худшие результаты дает смесь $(NH_4)_2HPO_4$ и NH_4-соли сульфаминовой к-ты при соотношениях от 40 до 55%, которая начинает плавиться при 115°. О. Славина

59650. **Разработка способа водоотталкивающей и огнестойкой пропитки текстильных изделий.** Оцука, Йоридзанэ (Otsuka Yashiji, Yorizane Taneyuki), Кобэ сёсэн дайгаку киё Дайнируй, Rev. Kobe Univ. Mercant. Marine. Part II, 1957, № 4, 135—141 (японск.; рез. англ.)

Хороший эффект гидрофобности и огнестойкости наиболее просто может быть получен следующими способами: а) приданием водоотталкивающих свойств с помощью циркониевых солей и последующей обработкой ткани мочевиной и фосфорнокислым NH_4 для сообщения ей огнестойкости, б) однованным способом с применением р-ра, содержащего циркониевые соли и NH_4-соль сульфаминовой к-ты. Рекомендуется следующий режим: ткань пропитывают в р-ре, содержащем 0,2% циркониевой соли (в расчете на окись циркония), 1—2% воска и 10% NH_4-соли сульфаминовой к-ты, отжимают до 100%-ного привеса, сушат 5 мин. при 100° и запекают 10 мин. при 120°. О. Голосенко

59651. **Применение карбамид- и карбамидмеламиноформальдегидных смол для понижения сминаемости тканей из вискозного штапельного волокна (шерстяного типа).** Димов, Луканов, Божерянов (Използуване на карбамид- и карбамидмеламинформалдехидните смоли за намаляване мачкаемостта на тъканите от целвлакно — вълнен тип. Димов К., Луканов Т., Божерянов Ю.), Лека промишленост, 1957, 6, № 9, 13—17 (болг.)

Установлены условия получения стабильных мочевиноформальдегидных предконденсатов, не изменяющих своих свойств при сроке хранения до 1 месяца. Это позволяет осуществить централизованное приготовление продукта на одном из хим. предприятий для нужд всей текстильной пром-сти страны. Введение 20—30% меламина в состав предконденсата сильно содействует фиксации смолы и повышению устойчивости отделки к сминанию и стирке. Внедрение несминаемой отделки в пром-сть задерживается недостатком закрытых сушильно-ширильных рам и камер для проведения процесса конденсации. О. Голосенко

59652. **Закрепление крахмального аппрета на тканях при помощи синтетических смол.** Маховская (Utrwalanie apretury krochmalowej na tkaninie za pomocą żywic syntetycznych. Machnowska Zofia), Włókiennictwo, 1956, 5, № 5, 118—119 (польск.)

Для закрепления крахмальных аппретов на целлюлозной ткани применены мочевинные (МС) и меламинформальдегидные смолы (МФС), которые химически взаимодействуют с крахмалом и целлюлозой и этим повышают стойкость аппрета к стирке. После 6-кратной стирки аппретированной ткани сохраняется 72% крахмала, тогда как в отсутствие смол остается только 20%. Механич. прочность ткани не снижается. МФС дают лучшие результаты, чем МС. Пример. К 80 ч. р-ра частично расщепленного крахмала прибавляют 10 ч. МС или МФС и кипятят 10—15 мин. После охлаждения до 50° прибавляют катализатор, напр. $Zn(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ или органич. к-ту. Сухую ткань пропитывают этим аппретом, отжимают, сушат при 70—80°, прогревают в сушилке в течение 4 мин. при т-ре 135—140° и промывают.

M. Kowalski

59653. **Статическое электричество в текстильной промышленности и антистатические препараты.** Кох (Statisk elektricitet i textilindustrien. Med saerligt henblik på antistatisk virksomme produkter. Koch Bent), Tidsskr. textiltekn., 1957, 15, № 10, 171—174 (датск.; рез. англ.)

Обсуждается способность текстильных волокон электризоваться при трении и влияние на это свойство электрич. проводимости материалов. Дан обзор и характеристика антистатич. средств, причем отмечена трудность их хим. классификации. Приведены примеры применения этих в-в. О. Славина

59654. **Микробиологические испытания.** Нопич (Mikrobiologische Teste. Nopitsch M.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 8, 932—937 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Перечислены виды микроорганизмов, вызывающих разрушение текстильных изделий из растительных и животных волокон, и обсуждены условия, при которых оно наступает. Подробно и критически рассмотрены используемые в ФРГ и за рубежом лабор. способы испытания различных видов растительных изделий на их устойчивость к воздействию микроорганизмов и методы оценки эффективности спец. аппретирующих продуктов, обладающих бактерицидными свойствами.

О. Голосенко

59655. **К вопросу испытания текстильных материалов на устойчивость к плесневым грибкам.** Хаузам (Zur Frage der Prüfung von Textilien auf Widerstandsfähigkeit gegen Schimmelpilze. Hausam W.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 17, 712—715 (нем.)

При обработке тяжелых тканей (палаточных, автомобильных, брезентов) щел. р-ром смеси высокохлорированного фенола и пентахлорфенола (1 : 1), в конц-ии > 1—1,5% (к весу сухого волокна), достигается устойчивость к *Chaetomium globosum*. Водостойкость придается обработкой во второй ванне эмульсиями парафина, воска или синтетич. смол. В связи с гидрофобностью пропитки предлагается (в дополнение к проектам стандартов DIN № 53930 и

53931) пользоваться для испытаний тканей на устойчивость к грибкам искусств. питательной средой, содержащей глюкозу, декстрозу или сахарозу. Ткань следует помещать при этом на стеклянную пластинку над питательной средой. Л. Беленький

59656. **Электростатические свойства отделанной пряжи из ацетилцеллюлозных волокон. Спрокел** (Electrostatic properties of finished cellulose acetate yarn. Sprokel G. J.), Text. Res., J., 1957, 27, № 7, 501—515 (англ.)

Описаны способы и приборы для измерения величины электрич. сопротивления пряжи и образующегося на ней электростатич. заряда. Электростатич. поведение пряжи в основном определяется величиною ее электропроводности, так как от последней зависит скорость отвода возникающих при трении зарядов. При малом сопротивлении порядка $\sim 10^{12}$—10^{13} *ом·см*$^{-1}$, достигнутом электропроводящим покрытием пряжи, заряд уже не поддается определению на некотором расстоянии от места его возникновения. Электросопротивление пряжи может быть рассчитано по величине уд. проводимости замасливателя (р-ра антистатич. препарата в минер. масле) и кол-ву наносимого аппрета. При применении водн. эмульсий такой расчет невыполним. Сопротивление пряжи и величина заряда понижаются с нарастанием влажности атмосферы. При этом величина снижения для ацетатного волокна, в отличие от вискозного, зависит от свойств аппретирующих материалов. К. Маркузе

59657. **Происхождение пороков, пятен и изъянов, образующихся при крашении, набивке и аппретировании; обнаружение их и средства для их исправления и устранения. Колон** (Origine des défauts, taches, tares, constatés en teinture, impression et aux apprêts. Colomb P.), Teintex, 1957, 22, № 11, 845—846, 849, 851, 852, 855, 857 (франц.)

Обзор дефектов, образующихся при несминаемой отделке тканей искусств смолами, и рекомендации по проведению процессов пропитки, отжима, сушки и полимеризации, а также по применению вспомогательных в-в. Начало см. РЖХим, 1957, 24488. О. Славина

59658. **Изменение размеров и прочности стиранных бельевых тканей при сушке. Виртель** (Maßänderung und Faserbeanspruchung von Wäschestoffen beim Trocknen. Viertel O.), Wäscherei-Techn. und Chem., 1956, № 7, 469—472 (нем.)

Исследовано влияние способов сушки стиранных тканей на степень их усадки. Проверены следующие методы сушки: воздушная, сушка утюгом, сушка на катках при т-ре 160—210°, сушка на прессе и на тумблере, обогреваемом газом до 100°. Установлено, что с увеличением натяжения ткани при сушке размер конечной усадки понижается. Исследовано также влияние методов сушки на деструкцию целлюлозы (степень полимеризации) и на прочность ткани. Установлено, что сушка при т-ре 210° вызывает повреждение волокна. П. Морыганов

59659. **Выделение (паров) формальдегида из текстильных изделий. Бейкон, Паркер, Хорн** (Formaldehyde evolution from textiles. Bacon Osborne C., Parker Meredith F., Horn Leon F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 24, P933—P936 (англ.)

Разработан колич. метод определения CH_2O, выделяющегося при хранении тканей, подвергнутых противосминаемой отделке смолами диметилолэтиленкарбамидного типа. Образцы тканей выдерживают в закрытых сосудах над водно-глицериновым р-ром, в котором соотношение воды к глицерину выбирают соответственно требуемой степени влажности атмосферы. Через некоторый промежуток времени поглощенный водою формальдегид определяют колориметрич. или спектроскопич. ($\lambda =$ 515 *мμ*) способом, по интенсивности цветной р-ции CH_2O с фенилгидразином, $K_3Fe(CN)_6$ и NaOH. Из эксперим. полученных кривых (отражающих поведение тканей в течение 6 недель хранения при 40° и влажности воздуха 90—100%) следует, что выделение CH_2O снижается при понижении начального содержания свободного CH_2O в отделочном препарате с 4 до 0,8% (к весу диметилолэтиленмочевины), при применении в качестве катализатора $MgCl_2$ взамен NH_4Cl и очень резко снижается при применении щел. промывки термообработанной ткани. О. Голосенко

59660. **Применение аппаратов искусственной инсоляции для определения светопрочности [окрасок].—** (Emploi des appareils d'insolation artificielle pour l'essai de solidité à la lumière.—), Teint. et apprêts, 1957, № 43, 240—241 (франц.)

Комиссия по изучению методов испытания прочности окрасок Текстильного ин-та Франции составила проект общих рекомендаций по способу оценки светопрочности окрашенных и набивных изделий с применением искусств. источников света. Допускается использование следующих источников света: федометра FDAR, везерометра (без орошения образцов водой), фьюджитометра, лампы CPA, ксенотеста. Испытанные образцы инсолируют в установленных условиях совместно с набором голубых типов светопрочности. Через необходимые промежутки времени образцы перекрывают. Цифровую оценку прочности производят по тому же способу, как и при естественной инсоляции. Во многих случаях не требуется точной оценки светопрочности образца, нужно лишь установить, что его светопрочность превышает определенный минимум (напр., 4). В таком случае испытание заканчивается в короткий срок. О. Голосенко

59661. **Цветовой контроль окрашенных смешанных тканей. Мурата, Огихара** (Murata Kazuyoshi, Ogihara Takao), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 10, 693—702 (японск.; рез. англ.)

Сложность расчета показателей отклонения цвета в единицах, предложенных американским Бюро стандартов, при контроле красильных свойств смешанных тканей из вискозного и ацетатного волокна заставила искать более простого метода определения. Найдено, что цветовые различия могут быть выведены из величин отражения данных длин волн на кривой спектрального отражения. Для проведения испытания выбраны красители синего цвета как дающие меньший эллипс Мак Адама. Окрашивают по 3 образца ткани в отдельности прямым красителем (азин ярко-синим 6B конц.) и ацетатным красителем (диацеллитонпрочным ярко-синим BF), после чего определяют величины отражения (R) при 480, 580 и 650 *мμ* как для неокрашенных, так и окрашенных прямыми и целлитоновыми красителями образцов. Расчет результатов: для неокрашенной ткани $y = 0{,}56\ x_1 + 1{,}11$; для ткани, окрашенной прямым красителем, $y = 0{,}92\ x_2 + 1{,}3$ и для ткани, окрашенной целлитоновым красителем, $y = 0{,}77\ x_3 + 1{,}0$, где y — цветовое различие в единицах эллипса Мак Адама, $x_1 = (1 - R_{480}/R_{580})\ 100$, $x_2 = R_{580}$, $x_3 = R_{650}$, а R — степень отражения при указанных длинах волн. О. Славина

59662. **Номограмма для вычисления цветовых различий по уравнению Адамса-Никерсон. Адамс, Дерби, Эрнсбергер, Соло** (A nomograph for calculating color differences using the Adams-Nickerson equation. Adams Douglas P., Derby Roland E., Jr, Ernsberger Roxy E., Solo Richard B.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 18, 649—654 (англ.)

Предложена номограмма для вычисления цветовых различий (изменения оттенков), возникающих при выцветании или хим. обработках окрашенных материалов по ур-нию Адамса — Никерсон $\Delta E = 40\ \{[0,23\,\Delta V_y]^2 + [\Delta(V_x - V_y)]^2 + [0,40(V_z - V_y)]^2\}^{1/2}$, где функции V_x, V_y и V_z обычно находят по таблицам после эксперим. определения цветовых координат x, y, z. Расчет с помощью номограммы занимает менее 5 мин.; средняя погрешность составляет 1,9%; пользование таблицами для V при этом отпадает.

Л. Беленький

59663 Д. Исследование химических превращений макромолекулы целлюлозы хлопкового волокна под действием света. Вылчева Р. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. текстильн. ин-т, М., 1958

59664 П. Способ получения шлихты для пряжи из синтетических волокон. Лончковский, Вольфрам (Sposób otrzymywania klejonki do przędzy z włókien syntetycznych. Łączkowski Marceli, Wolfram Lech) [Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych]. Польск. пат. 38249, 30.08.55

Предлагается к шлихте, полученной на основе поливинилового спирта (I), добавлять 5—20% (от веса I) частично нейтрализованной полиакриловой или полиметакриловой к-ты (II). Возможно одновременное введение 2—5% алифатич. спиртов, содержащих 1—4 атома С. Полученные шлихты имеют pH 6 и образуют прочную эластичную пленку на поверхности синтетич. волокон. Примеры шлихтовальных составов 1. К 70—90 ч. 5—8%-ного водн. р-ра I с вязкостью 10—20 *спуаз* добавляют 10—30 ч. 5—15%-ного водн. р-ра II, нейтрализованного Na_2CO_3 или K_2CO_3. 2. К 60 ч. I, растворенного при нагревании (50°) в 900 ч. воды, после охлаждения добавляют 40 ч. воды и 150 ч. 7%-ного водн. р-ра II, содержащего 0,6 ч. Na_2CO_3. 3. К смеси, состоящей из 83 ч. 6%-ного водн. р-ра I и 13 ч. 7%-ного водн. р-ра II, добавляют 2 ч. этиленгликоля и 2 ч. этилового спирта. Э. Натхан

59665 П. Способ получения кубовых окрасок. Бёнер, Любке, Шнейдер (Verfahren zur Erzeugung von Küpenfärbungen. Böhner Georg, Lübcke Enno, Schneider Erich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1010496, 28.11.57

Для получения окрасок по плюсовочно-запарному способу кубовый краситель рекомендуется диспергировать в эмульсионной среде типа «вода в масле», получаемой введением водн. фазы в жидкие углеводороды с т. кип. 60—220° в присутствии неполимеризирующихся эмульгаторов, обладающих хорошей растворимостью в масляной фазе и низкой растворимостью в воде. Подобного вида плюсовочные составы не содержат твердых пленкообразующих в-в и препятствуют миграции частиц красителя в процессе сушки оплюсованной ткани. Отличие патентуемого способа заключается в применении таких эмульгаторов, которые в процессе обработки в щел. восстановительном р-ре под воздействием щелочи утрачивают свою растворимость в органич. р-рителях и приобретают хорошую растворимость в воде, улучшая при этом смачиваемость ткани восстановительным р-ром. Это содействует пропитке материала и равномерности его окраски и, кроме того, существенно облегчает последующее вымывание эмульгатора с ткани. В качестве эмульгаторов могут быть применены соли органич. оснований с алкилированными ароматич. сульфоновыми к-тами или продукты конденсации высокомолекулярных жирных к-т с фенилендиамином или 4,4[1]-диаминодифенилметаном. Пример. В смеси, содержащей 50 *г* продукта конденсации 2 молей стеариновой к-ты с 1 молем 4,4[1]-диаминодифенилметана и 90 *г* алифатич. углеводородов (из фракции, перегоняющейся в интервале 140—200°), эмульгируют 860 *мл* водн. дисперсии индантренового красителя (содержащей 30 *г* сухого красителя). Полученной суспензией плюсуют нерасшлихтованную суровую хлопчатобумажную ткань, сушат, пропитывают щел. восстановительным р-ром, запаривают в зрельнике, окисляют, промывают и мылуют. О. Голосенко

59666 П. Способ крашения изделий из поливинилхлорида. Барт (Verfahren zum Färben von Polyvinylchlorid-Erzeugnissen. Barth Karl). Пат. ГДР 13250, 31.05.57

Изделия из поливинилхлоридных волокон могут быть равномерно окрашены сернистыми красителями в светлые оттенки, если их перед процессом крашения подвергают обработке в 0,1—0,3%-ном р-ре закрепителя цианамидного типа (вофафикса WWS) в течение 20—30 мин. при 25—40°. После этого изделия промывают и окрашивают в ванне, содержащей сернистый краситель (растворенный в минимально необходимом кол-ве Na_2S) и $NaHCO_3$ при pH ~10. Затем следует окисление на воздухе и промывка. Для получения более глубоких окрасок ткань подвергают дополнительной обработке закрепителем и повторному крашению. При заключительной обработке окрашенных изделий медьсодержащими закрепителями цианамидного типа (вофафиксом S специальным) светопрочность окрасок сильно повышается. Пример. 10 *кг* пряжи из поливинилхлоридных волокон отваривают при 60° в течение 1 часа в 400 *л* воды, содержащей 0,4 *кг* Na_2CO_3 и 0,8 *кг* алкилсульфоната. После промывки пряжу обрабатывают 30 мин. при 30° в р-ре 0,8 *кг* вофафикса WWS в 400 *л* воды, промывают и красят при pH 10 в ванне, содержащей в 400 *л* воды 400 *г* диспергатора (из лигнинсульфокислого Na и триэтаноламина), 100 *мл* NH_4OH (конц. р-р), 500 *г* сернистого коричневого MR (предварительно разваренного в 20-кратном кол-ве воды с 750 *г* Na_2S крист.) и 2 *кг* $NaHCO_3$. Крашение начинают при 60°, вводят Na_2SO_4 и поднимают т-ру до 80° в течение 1,5 часа. Окрашенный материал окисляют на воздухе, промывают, мылуют и обрабатывают антистатич. и умягчающим препаратом. Получают светло-коричневый цвет, имеющий хорошую прочность к свету и трению и очень хорошую прочность к воде, поту и мылу. О. Голосенко

59667 П. Способ печати или плюсования пигментными красителями. Клейнер, Леман (Verfahren zur Herstellung von Pigmentdrucken oder -klotzungen. Kleiner Helmut, Lehmann Wolfgang) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 915329, 11.07.57

Для закрепления пигментных красителей на текстильных изделиях применяют растворимые (или плавкие) полимеризаты, конденсаты или продукты полиприсоединения, содержащие в молекуле основные амино- или иминогруппы и, кроме того, другие группы, способные реагировать с этими основными группами с образованием нерастворимых соединений трехмерной структуры. Подобной композицией ткани печатают или плюсуют и закрепляют посредством нагревания до т-ры > 100°. Для предотвращения преждевременного сеткообразования основные группы могут быть связаны летучими или слабыми к-тами в форме солей. В качестве исходных продуктов применяют полиамины высокомолекулярных углеводородов, виниловые полимеры, полиэфиры, полиамиды, полиизоцианаты, полиалкиленимины, а также содержащие аминогруппы искусственные или природные смолы. Пример 1. 500 *г* полимерного бутилового эфира акриловой к-ты кипятят 8—10 час. (в сосуде с обратным холодильником) с 350 *г* тетраметилендиамина и 500 *г*

бутанола, пока освобожденная от р-рителя проба не будет растворяться в разб. CH_3COOH. После этого отгоняют в вакууме избыток амина и р-ритель и остаток многократно промывают водой. Пасту нейтрализуют CH_3COOH и доводят водой до 40%-ной конц-ии. Содержание основного N должно составлять $\sim$1,4% (считая на твердое в-во). 200 *г* водн. 40%-ной пасты смешивают с 350 *г* трагантной загустки (65 : 1000), 300 *г* воды и 150 *г* фталоцианина меди (в виде 15%-ной пасты). Этой краской печатают хлопчатобумажную ткань, сушат и закрепляют 30-минутным нагреванием при 140°. Пример 2. Двуосновная полимочевина с числом вязкости 138, полученная из 0,2 моля диэтилентриамина, 0,8 моля γ,γ'-диаминодипропилметиламина и 1 моля гексан-1,6-диизоцианата используется в пигментной печати по следующему способу: ткань из хлопка или штапельного вискозного волокна печатают краской, содержащей 400 *г* 10%-ного уксуснокислого р-ра полимочевины, 150 *г* 15%-ной пасты фталоцианина Cu и 550 *г* воды, затем фиксируют 5-минутным прогреванием ткани при 100°. О. Голосенко

59668 П. **Способ получения белых и цветных резервов при крашении фталоцианиновыми красителями.** Эйбль (Verfahren zur Herstellung von Weiß- und Buntreserven beim Färben mit Phthalocyaninfarbstoffen. Eibl Johannes) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1007733, 17.10.57

Предложен улучшенный метод получения резервных расцветок по фталоцианиновым плюсам, обеспечивающий более надежные результаты. По этому способу ткань перед печатью плюсуют исходными для синтеза фталоцианина ингредиентами, но в отсутствие компоненты, содержащей тяжелый металл. Эту компоненту наносят после набивки резерва и затем проявляют окраску обычным способом. Пример. 50 *г* производного 3-иминоизоиндоленина, пригодного для синтеза фталоцианинового красителя, растворяют в 150—200 *г* органич. р-рителя (состоящего из смеси четвертичных аминов, аминоспиртов и гликолей) и разбавляют 700 *г* воды. Ткань плюсуют этим р-ром, сушат и набивают белым или цветным резервным узором. После сушки ткань вторично плюсуют 5—10%-ным р-ром соединения Cu, сушат и запаривают для проявления окраски. О. Голосенко

59669 П. **Новые виды текстильных изделий.** Шезо, Тиссо (Nouveaux articles textiles. Chezaud Jean, Tissot Louis) [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1130282, 4.02.57

Полиамидные волокна заметно укорачиваются при кипячении в воде. Комбинируя в ткани (Т) неусаженные нити (Н) из полиамидных волокон (ПАВ) с усаженными Н из полиамидных или полиэфирных волокон (ПЭВ) и подвергая готовые изделия последующей обработке в горячих ваннах получают на Т рельефные узоры типа клокэ. При обратной комбинации, т. е. при сочетании усаженных Н из ПАВ с неусаженными Н из ПЭВ, такой способ последующей обработки не дает удовлетворительных результатов. Оптимальные условия получения рельефных эффектов на Т этого вида согласно настоящему изобретению заключаются в нагреве изделий до т-ры в пределах 180—220°. При этом Н из ПАВ усаживаются на 4—5%, а Н из ПЭВ — на 12—15%. Такого различия в усадке достаточно для получения хорошего рельефного узора. Комбинация Н из различных волокон может быть применена в основе, утке или в обоих направлениях Т. Рельефный эффект усиливается при неплотной структуре Т, армюрном переплетении, а также повышенном титре и пониженной крутке у Н из ПЭВ. Пример. Применяют Т армюрного переплетения, содержащую в основе усаженные Н из полиэтиленгликольтерефталата (65 денье, 33 филамента, крутка правая 600 об/м, плотность 48 Н на 1 *см*) и в утке усаженные Н из полигексаметиленадипамидного волокна (70 денье, 23 филамента, крутка левая 200 об/м), в комбинации с неусаженными Н из полиэтиленгликольтерефталатного волокна (65 денье, 33 филамента, крутка правая 200 об/м), при чередовании 8 Н из ПАВ с 8 Н из ПЭВ и плотности 42 Н на 1 *см*. Т расшлихтовывают обычными способами и пропускают через фиксационную раму (типа Кранц) при т-ре 220°, со скоростью 12 *м/мин*. Цепи рамы разводят таким образом, чтобы Т имела возможность сократиться на 10% по ширине. В связи с усадкой уточных Н из ПАВ на 4% и Н из ПЭВ на 14% на Т образуются узорчатые выпуклости характера клокэ. При последующем крашении кислотными красителями образуется двухцветный эффект, оттеняющий рельефную фактуру Т. О. Голосенко

59670 П. **Ткань, стабилизированная смолой, не удерживающей хлор; способы производства ткани и получения смолы.** Райт, Инаморато (Fabric stabilized with non-chlorine retentive resin, method of producing the same, and method of preparing the resin. Wright John Harold, Inamorato Jack T.) [Cluett, Peabody & Co., Inc.]. Пат. США, 2738292, 13.03.56

Для предотвращения усадки (при стирке) тканей из целлюлозных волокон их пропитывают предконденсатом искусств. смол, сушат и конденсируют нагреванием до т-ры > 115°. Предконденсат смолы предложено получать путем смешения водн. р-ров 1 моля ацетона, 1,2—1,7 моля формальдегида и 1,0—1,4 моля акролеина с щел. катализатором (карбонатами щел. металлов) и нагревания смеси с обратным холодильником. После удаления осадка из реакционной смеси ее вакуумируют для повышения конц-ии и удаления летучих продуктов и запаха. Перед употреблением р-р смолы разбавляют водой до необходимой конц-ии и введением кислого катализатора доводят pH до 2,5—0,7. Пример. Для приготовления смолы берут (в *г*): ацетона 580, формалина (37%-ного р-ра) 1050, акролеина 730, K_2CO_3 6, воды 960. Ацетон и воду загружают в аппарат, после чего частями вводят CH_2O с растворенным в нем K_2CO_3 и акролеин. Р-ция носит экзотермич. характер, поэтому на первой стадии аппарат необходимо охлаждать. После полного введения всех компонентов смесь кипятят 15 мин. После охлаждения в массу вводят 10 *г* фосфорной к-ты (85%-ной) и фильтруют. Для удаления избытка акролеина и CH_2O массу вакуумируют до испарения $^1/_3$ объема. Полученная смола содержит сухих в-в 36% и имеет pH 3,5. 139 *г* этой смолы разбавляют 1 *л* воды, содержащим 10,9 *г* сульфата Na и 47,5 бисульфата Na. Ткань из вискозного штапельного волокна пропитывают полученным р-ром, сушат 3 мин. при 110°, запекают 3 мин. при 138° и тщательно промывают. Б. Киселев

59671 П. **Улучшение качества тканей из волокон поливинилового спирта.** Немото Йосиро [Нако Яити]. Японск. пат. 8895, 6.12.55

Ткань из волокон поливинилового спирта (винилона) пропитывают в р-ре алкилениминовых производных изоцианатов (напр., в р-ре октадецилэтиленмочевины) в неполярных или слабополярных р-рителях, отжимают и нагревают до определенной т-ры. Обработка имеет своим назначением понизить водопроницаемость и смачиваемость ткани и улучшить ее способность к поглощению кислотных красителей без ухудшения свойств воздухопроводимости. Пример. В 100 ч. 0,1%-ного бензольного р-ра октадецилэтиленмочевины погружают 1 ч. винилоновой ткани, выдерживают, извлекают, отжимают и прогревают 10 мин. при 75° в лучах ИК-лампы. А. Фрадкин

59672 П. **Способ получения устойчивых к стирке и поту лощеных или тисненых отделок на текстиль-**

ных изделиях. **Брандейс, Рюменс, Бейдек** (Verfahren zur Herstellung von wasch- und schweißfesten Chintz- und Prägeausrüstungen auf Textilien. Brandeis Johann, Rümens Wilhelm, Beideck Kurt) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1005924, 19.09.57

С указанной целью предложено применение метилольных соединений триметилентриаминов (I) общей ф-лы: RHCNHC(X)NHC(R)HNR′ или RHCNHC(X)NH-C(R)HN$(C_2H_2)_n$NC(R)HNHC(X)NHCHR, где X — O, S или NH; R и R′ — H, алкил или циклоалкил с $\leqslant 6$ атомами C, причем R всегда алкил, когда R′ — H; $n > 2$. Для получения I смешивают 1 моль мочевины, 1 моль первичного амина (напр., бутиламина) и $\geqslant 2$ молей CH_2O. Р-цию проводят при 20°, искусств. охлаждении или легком подогревании. Ткань из хлопка, вискозного шелка или их смеси пропитывают р-ром I в присутствии катализатора, создающего кислую среду (NH_4-соли неорганич. или органич. к-т, гидролизирующиеся соли металлов, H_2O_2), сушат, каландрируют и нагревают до 140—150°. Возможно введение в пропиточный р-р полифункциональных соединений (гликолей, аминоспиртов, диаминов), взаимодействующих с I, а также аппретирующих в-в (полигликолевых эф., поливинилпирролидона, полиакриловой к-ты или ее производных, поливинилового спирта, растворимого крахмала, декстрина, эф. целлюлозы), в-в, придающих ткани умягчающие или гидрофобные свойства, пигментных красителей. Примеры. 1. К 200 *г* 50%-ного р-ра диметилольного производного 1-кето-4 метилтриметилентриамина добавляют 700 *мл* воды, 6 *г* р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ в 50 *мл* воды и доводят водой до 1 *л*. Хлопчатобумажную ткань плюсуют этим р-ром, сушат при умеренной т-ре до 15%-ной влажности, тиснят на каландре при 180° и давл. 8 *т* и прогревают 5 мин. при 140°. 2. Ткань из вискозного штапельного волокна плюсуют р-ром, содержащим в 1 *л* воды 120 *г* диметилольного производного 1-тио-4-бутилтриметилентриамина, 3 *г* поливинилового спирта, 5 *г* полимерной окиси этилена (мол. в. 5000), 30 *г* смеси диэтаноламида стеариновой к-ты (75%) и диэтаноламинового эфира стеариновой к-ты (25%), 4 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ и 2 *г* NH_4NO_3. Ткань осторожно сушат до 5%-ной остаточной влажности, пропускают через серебристый каландр при 190° и давл. 9 *т* и затем прогревают 3 мин. при 150° для завершения конденсации смол. Достигаемые эффекты отделки отличаются хорошей устойчивостью к действию стирки и пота. О. Голосенко

59673 П. Способ защиты волокнистых материалов от разрушения микроорганизмами. Руперти, Мейерханс (Verfahren zum Schützen von Fasermaterial gegen den Angriff von Microorganismen. Ruperti Andreas, Meierhans Josef) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 312579, 29.03.56

Способ долговечной микробиологич. защиты целлюлозных материалов при помощи солей тяжелых металлов 8-оксихинолина (I) и смол отличается тем, что изделия обрабатывают водн. р-ром или эмульсией неограниченно или ограниченно растворимого в воде аминопласта (АП) в присутствии I, взятого в кол-ве $\leqslant 10\%$ от веса АП. В процессе пропитки (или после пропитки) на ткань наносят также водорастворимую соль тяжелого металла, после чего переводят АП в нерастворимую форму. Указанные композиции могут быть применены в виде готовых сухих смесей, более удобных к использованию на текстильных предприятиях. Предложенный способ обработки содействует стойкости достигаемого эффекта и, в связи с относительно невысоким содержанием I на волокне ($\leqslant 1\%$), не вызывает изменения цвета изделий. В качестве АП наиболее пригодны продукты конденсации 1 моля меламина с ~ 3 молями CH_2O (также продукты конденсации CH_2O с мочевиной, тиомочевиной, циан-амидом, дицианамидом, бигуанидином и т. п.). Для ускорения твердения АП в их р-ры или эмульсии вводят кислые катализаторы (к-ты, NH_4-соли и др.). Из солей тяжелых металлов наиболее рекомендуются Cu- и Ag-соли серной, соляной азотной или органич. к-т. Кол-во наносимого на волокно АП $\sim 5\%$ (3—10%) по весу. Пример. 0,05 *г* I растворяют в конц. р-ре 50 *г* меламиноформальдегидного предконденсата, полученного взаимодействием 1 моля меламина с 3 молями CH_2O, добавляют 0,04 *г* $CuCl_2$ кристаллич. и все это выливают при помешивании в 750 *мл* воды (30°), содержащей 1‰ желатины. К полученной эмульсии добавляют 50 *мл* 20%-ного р-ра NH_4Cl и пропитывают ею текстильные изделия трехкратным плюсованием. Ткань сушат и прогревают 10 мин. при 120° для конденсации АП. Обработанная ткань сохраняет белый цвет и хорошую устойчивость к микроорганизмам даже после 10-кратной стирки при 100° (на лаундерометре) в р-ре 5 *г/л* мыла и 5 *г/л* соды. О. Голосенко

59674 П. Получение ворсовых тканей. Юинг (Pile fabrics. Ewing H.) [British Celanese, Ltd.]. Англ. пат. 727143, 30.03.55 [Dyer, 1955, 114, № 2, 137 (англ.)]

При произ-ве тканей с нанесенным в электростатич. поле ворсовым покрытием, пригодных для изготовления трехмерных изделий (верха для обуви, туфель, перчаток, шляп, мебельных тканей), применяют в качестве подкладки трикотажное полотно из окрашенных нитей ацетатного шелка. Это полотно предложено покрывать на шпрединг-машине тонким слоем (0,13 *мм*) нижеуказанного состава и затем пропустить через подсушивающую камеру при 60° для удаления из него летучих р-рителей, через электростатич. поле с флокаторами и, наконец, через вулканизационную камеру. Флокаторы загружают очищенными от замасливателя и окрашенными (в одинаковый цвет с подкладкой) волокнами ацетатного шелка длиной 0,5—1,0 *мм*, предварительно обработанными водн. дисперсией SiO_2 перед сушкой. Состав для покрытия ткани: 100 ч. бутадиенакрилонитрильного сополимера (Hycar OR25), 10 ч. синтетич. смолы с т. размягч. 123° (получаемой полимеризацией нефтяного крекинг-дистиллата, в котором $\geqslant 70\%$ непредельных соединений состоит из β-метилстирола или индола и который не содержит непредельных соединений с т. кип. <130°), 1 ч. серы, 5 ч. ZnO, 1 ч. диэтилдитиокарбоната Zn, 200 ч. метилэтилкетона, 130 ч. метилизобутилкетона, 240 ч. диметилфталата и 35 ч. диметилциклогексилфталата. Ткань, покрытая флоком, вулканизируется в цепях закрытой ширильной рамы вертикального типа в токе воздуха, нагретого до 140°. При этом диметилфталат улетучивается из состава покрытия.

О. Голосенко

59675 П. Смачивающие вещества для щелочных ванн. Гётте, Кайзер (Netzmittel für laugierflotten. Götte Ernst, Kaiser Wilhelm Jakob) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1006390, 26.09.57

В качестве смачивающего продукта для улучшения и ускорения пропитки хлопчатобумажных и вискозных тканей р-рами NaOH 4—8%-ной конц-ии предложено применение N,N-дициклоалкиламиноалкилсульфоновых к-т (или их солей) общей ф-лы $R_2NR'SO_3H$, где R — свободные или замещ. циклоалкильные остатки, напр. циклогексиловые, а R′ — короткий алифатич. остаток, напр. пропиловый. Солеобразующей компонентой могут быть щел. металлы или органич. основания. Наилучших результатов достигают с дициклогексиламинопропансульфокислым Na, который вводят

р-р NaOH (уд. в. 1,04—1,08) в конц-ии 2—4 *г/л*. Ткани, обработанные в этом р-ре при 20°, более равномерно окрашиваются красителями. К. Маркузе

59676 П. **Способ приготовления устойчивых красильных ванн и ванн для сгонки красителей с волокна.** Хофер, Хемми (Verfahren zur Herstellung beständiger Färbe- und Abziehbäder. Hofer Kurt, Hemmi Hans Martin) [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 313159, 15.05.56

Способ получения устойчивых ванн, обладающих способностью замедлять или понижать поглощение красителей текстильными волокнами, либо снимать краситель с окрашенных изделий, отличается тем, что в эти ванны вводят от 0,02 до 1 *г/л* продукта, содержащего катион общей ф-лы $[ROCH_2CH(OH)CH_2(N\cdot(R')A)_nNR_2']^+$, где R — углеводородный остаток с ≥8 атомами C; R′ — H, алкильная, аралкильная или оксалкильная группа; A — алкиленовая группа с 2—4 атомами C; *n* — цельное число >0. Указанные продукты получают взаимодействием соединений ф-лы $ROCH_2X$ [R — C_8H_{17}—, $C_{12}H_{25}$—, $C_{18}H_{35}$—, $(CH_3)_2C_6H_3$—, $CH_3C_6H_{10}$—, а X есть $-\underline{CHCH_2O}$, $-CH(OH)CH_2Cl$, $-CH(Cl)CH_2OH$] с полиаминами $HN(R')[AN(R')]_{n-1}\cdot ANR_2'$ (R′, A и *n* имеют те же значения). Пример. 1 моль $C_8H_{17}\cdot OCH_2\underline{CHCH_2O}$ и 2 моля диэтилентриамина конденсируют при 100—120°. После отгонки в вакууме избыточного диэтилентриамина остаток продукта обрабатывают 8 молями окиси этилена при 100° и затем 3 молями диметилсульфата вначале при 50—60° и позднее 2 часа при 80—85°. Получают вязкую коричневатую массу, легко растворимую в воде. Продукт используют в качестве эгализирующего в-ва при крашении волокон прямыми, кислотными, основными, хромовыми и кубовыми красителями. К. Маркузе

59677 П. **Препарат для последующей обработки окрасок.** Стрек, Стэнли, Баггенстосс (Composition for aftertreatment of dyeings. Streck Clemens, Stanley Lester N., Baggenstoss Alois C.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2768055, 23.10.56

Предмет изобретения составляет композиция из кислого смолообразного продукта альдегидной конденсации и водорастворимой соли меди, которая обладает способностью упрочнять окраски, выполненные прямыми красителями к действию мокрых обработок и света и в то же время характеризуется хорошей стабильностью и водорастворимостью. Продукт готовят конденсацией 0,5 моля соли NH_4 и 1,5—2,0 молей CH_2O с 1 молем дициандиамида. Р-ция протекает с выделением тепла. Она начинается при 20° и заканчивается при 80—100°. pH среды должен быть ~6,5 (5,0—6,8). К 100 ч. этого продукта добавляют 50 ч. соли Cu^{II} и 50 ч. буферной соли. В виде Cu-соли предпочтительнее применять $Cu(CH_3COO)_2$ (также $CuCl_2$, $CuNH_4Cl_3$), в виде NH_4-соли — NH_4Cl (также бромистую, фосфорнокислую, роданистую или сернокислую соль NH_4), а в качестве буферной добавки — ацетат Na или K (также формиаты и бораты NH_4 или щел. металлов). Пример. 84 *г* дициандиамида вводят в 54 *мл* CH_2O (в виде 38%-ного р-ра), и добавляют 30 *г* NH_4Cl. Т-ра смеси (имеющей pH ~6,5) постепенно повышается до 80°. Ее прогревают ~4 часа при 95—98° и выливают в р-р NaCl. Выпавшую смолу фильтруют и сушат. Композицию готовят смешением 50 ч. смолы с 25 ч. $Cu(CH_3COO)_2$ и 25 ч. CH_3COONa. Хлопчатобумажную ткань, окрашенную 2% красителя (полученного сочетанием тетразотированного дианизидина с 2-нафтолом и 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислотой), обрабатывают 30 мин. при 70° в р-ре, содержащем 2% композиции от веса сухой ткани, промывают и сушат. При этом прочность прямой окраски к действию мокрых обработок и света значительно повышается. О. Голосенко

См. также: Строение и св-ва шерсти 21671Бх. Теория крашения 56896. Полимеры, применяемые для обработки тканей 59309, 59315. Изучение процесса мытья текстильных волокон, 56952, 58911. Инсектициды, применяемые в текстильной пром-сти 58536, 58550

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

59678. **Конгресс Международного объединения химиков-кожевников в Риме.** Маснер, Котасек (Kongres mezinárodní unie společností koželužských chemiků v Římě. Masner Ladislav, Kotásek Zdeněk), Kožařství, 1958, 8, № 1, 2—6 (чешск.)

59679. **Стандартизация классификации кож.** Валента (Normalisace třídění usní. Valenta František), Kožařství, 1958, 8, № 2, 52—54 (чешск.)

59680. **О монгольской кожевенной промышленности.** Батын (O mongolském kožedělném průmyslu. Batýn Rabdansambu), Kožařství, 1957, 7, № 5, 132 (чешск.)

59681. **Развитие кожевенной промышленности Индии.** Муртхи (Development of leather industry in India. Murthi K. V. S.), Tanner, 1958, 12, № 9, 302—304, 307 (англ.)

59682. **Микроорганизмы в кожевенном производстве.** Уэйсс (Micro-organisms: their relationship to tannery operations. Weiss E. F.), Australas. Leather Trades Rev., 1957, 53, № 11, 22—23, 25 (англ.)

Обзор. Рассмотрены микроогранизмы и их роль в кожевенном произ-ве. И. Э.

59683. **О свойствах коллагена.** Кубелка (O vlastnostech kolagenu. Kubelka Václav), Kožařství, 1958, 8, № 1, 6—11 (чешск.)

Обзор. Библ. 10 назв. О. М.

59684. **Изучение влияния вакуумирования на процесс посола шкур.** Раввина Х. А., Безверхняя Н. Н., Сб. студ. работ. Моск., технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 18—20

Изучено влияние вакуумирования на ход процесса тузлукования шкур крупного рогатого скота. Для осуществления этого процесса создана лабор. установка, состоящая из герметически закрытого сосуда, крышка которого соединена с вакуум-насосом. Результаты исследования показали возможность использования вакуумирования для ускорения процесса тузлукования и последующей подсушки шкур. О. М.

59685. **Применение дезинфицирующих веществ при консервировании кожевенного сырья тузлукованием.** Демпси (The use of disinfectants in brining frigorifico hides. Dempsey M.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1958, 42, № 2, 39—58 (англ.)

Приведены производственные опыты по определению сравнительной эффективности добавок в консервирующую соль кремнефтористого натрия (I) (0,5 и 1% от веса соли) и пентахлорфенолята натрия (II) (0,1 и 0,2%). Шкуры, обработанные тузлуком с добавками I и II, пересыпали чистой солью и складывали в штабели. Штабели хранились в течение 3 и 6 месяцев в Уругвае, а затем были отправлены в Англию для дальнейшего хранения. Контрольные шкуры оказались сильно поврежденными, их нельзя было хранить больше 7,5—9 месяцев. Шкуры, консервированные с применением II, не имели красноты после 14 месяцев хранения, причем лучшие результаты получены

при 0,2% II, чем при 0,1%. Сырье, консервированное с применением I, было лучше, чем контрольное, однако даже при добавке 1% I оно не было полностью свободно от красноты. Применение I и II не оказывает вредного влияния на готовую кожу. И. Этингоф

59686. **Определение возраста зольных жидкостей.** **Лебедева З. А.**, Легкая пром-сть, 1958, № 3, 54

О присутствии и кол-ве растворенных азотсодержащих в-в в зольных жидкостях предложено судить по разности двух последовательных титрований одной пробы зольной жидкости с индикатором фенолфталеином и затем с метилоранжем. Чем больше разность результатов титрования, тем больше продуктов распада белков в зольниках. Наблюдения над старением зольных жидкостей показали, что в свежем известковом зольнике разность титрований с указанными индикаторами составляет 0,1—0,2 *мл* 0,2 н. HCl; NH_3 в зольнике отсутствует; общая щелочность ~2 *г/л*. После загрузки шкур эти показатели начинают увеличиваться, а через 4—5 дней их рост замедляется. Установлены нормы предельной старости зольных жидкостей для юфтевого произ-ва: содержание NH_3 не более 0,5 *г/л*, общая щелочность не выше 6 *г/л*, разница титрований — не выше 7 *мл* 0,2 н. HCl. О. М.

59687. **Потенциометрическое титрование и изучение дубящего действия алюминиевых комплексов.** **Вильямс-Уинн** (Potentiometric titration studies and tanning action of aluminium complexes. Williams-Wynn D.), J. Soc. Leather Tredes' Chemists, 1958, 42, № 1, 22—31 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования изучено влияние добавления формиата, ацетата, лактата, тартрата и цитрата к р-ру алюмината натрия (I). Формиат и ацетат не защищают от осаждения Al во время титрования. Лактат, тартрат и цитрат стабилизуют соединение Al при соотношениях 2 *экв* на 1 моль I. Выдубленные кожи, промытые и не промытые, высушивали и органолептически оценивали по 3-балльной системе. Лучшую оценку получили образцы кожи, выдубленные с добавлением 6 *экв* формиата на 1 моль I; pH дубления 4. После дубления кожи были промыты. Т-ра сваривания кожи была 74—75°. Такую же оценку получили и образцы кожи, выдубленные с добавлением к р-ру солей алюминия 6 *экв* ацетата на 1 моль I; pH дубления при этом должен быть 5; т-ра сваривания образцов 75—78°. Лактата достаточно прибавить 3 *экв* на 1 моль I, чтобы достичь такого же эффекта; pH дубления должен быть 5—7; т-ра сваривания 77—75°. Цитрат дает такой же эффект, но выдубленные образцы не выдерживают промывки. После промывки они высыхают рогообразно. С. Бреслер

59688. **Хромовое дубление.** **Швейсхеймер** (Chrome tonning. Schweisheimer M.), Austral. Leather J., 1957, 60, № 8, 151 (англ.)

Кратко описан механизм действия маскирующих в-в в р-рах хромовых солей при дублении кож. И. Э.

59689. **Технология комбинированного хром-растительного дубления подошвенной кожи.** **Гложич, Русан, Вукович, Джуранч, Петрунич, Хрвой** (Tehnološki proces vegetabil-krom štave donske kože. Gložić Berislav, Rusan Zvonimir, Vuković Tomislav, Juraić Josip, Petrunić Zvonko, Hrvoj Stjepan), Koža i obuća, 1958, 7, № 1, 1—8 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

59690. **Крашение замши в черный цвет методом диазотирования.** **Вукович** (Bojenje crnog velura diazo postupkom. Vuković Tomislav), Koža i obuća, 1958, 7, № 2, 53—55 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Описано практич. применение этого метода для крашения замши в черный цвет и приведены современные теории, объясняющие механизм процесса. О. М.

59691. **Красители, применяемые в крашении и отделке кожи.** **Гейстер** (Dyes in Colouring and finishing leather. Geister Carl H.), Australas. Leather Trades Rev., 1955, 54, № 618, 14—15 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 56787; 1958, 23634. О. М.

59692. **Жирование кожи анионо- и катионоактивными жирующими материалами.** **Рибарич** (Maščenje koža sa anion i kation aktivnim masnoćama. Ribarić Ivo), Koža i obuća, 1957, 6, № 12, 441—446 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Приведены современные взгляды на механизм процесса жирования и рассмотрены практич. способы жирования кож. О. М.

59693. **Производство хромовой яловки с применением наклеивания на пластины при сушке.** **Гложич** (O proizvodnji goveđeg boksa postupkom sušenja i lijepljenja. Gložić Berislav), Koža i obuća, 1957, 6, № 4, 127—131 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Подробно описан процесс сушки хромовой яловки методом наклеивания на стеклянные пластины. Указаны преимущества и недостатки этого метода. Приведена методика предыдущих и последующих операций, а также рецептура клеев. З. Лебедева

59694. **Объективная оценка жесткости хромовых кож.** **Олейник Н. Н., Пономарев Г. С.**, Легкая пром-сть, 1958, № 3, 41

Для уточнения показателей, характеризующих жесткость хромовых кож, из производственных партий были отобраны 2 группы кож, отличающихся друг от друга по жесткости (по органолептич. оценке), и 2 группы кож, не отличающихся по жесткости. У всех кож определяли условный модуль упругости, жесткость, «стойкость», кажущийся уд. вес и объемный выход. Показатели условного модуля, жесткости и «стойкости» не соответствуют органолептич. оценке хромовых кож; во всех случаях ей соответствуют показатели кажущегося уд. веса и объемного выхода кожи. О. М.

59695. **Предварительные методы анализа, применяемые в кожевенной лаборатории.**— (Metodi provvisori di analisi in uso presso la stazione sperimentale.—), Cuoio, pelli, mater. conc., 1957, 33, № 4, 281—305 (итал.)

Представлены временные технич. нормы, в которых описаны методы анализа дубленой кожи: определение водорастворимых в-в (метод экстракции по Коху, метод взбалтывания и метод «Veslic»), растворимых и связанных дубящих в-в, нерастворимой золы и гольевого в-ва. Н. Туркевич

59696. **Современное состояние крашения меха.** **Флейшер, Экчарт** (A szőrmeszinezés jelenlegi állása. Fleischer K., Eckart R.), Bőr — és cipőtechn., 1957, 7, № 5-6, 111—114 (венг.)

Обсуждаются разные факторы, влияющие на крашение мехов: тип и условия применения разных протрав (бихроматная, железная), конц-ия протравы, pH среды, структура волоса, действие так называемой «промежуточной мембраны». Описаны новые красители для мехов: «гелиндон», «накопрочный» (кубовые красители); «цинния», «оразол», (кислотные красители); «целлитон» и «целлитон-прочный» (красители для ацетатного шелка). Дан способ их применения, оценка их преимуществ и недостатков, цветостойкость. С. Розенфельд

59697. **О растительных дубителях Румынии.** **Алекса, Штруб, Ярошинская—Драбич, Мага** (Contribution à la connaissance des matières tannantes végétales indigènes. Alexa G., Strub Constantin, Iarosinschi—Drabic Irina, Ma-

ga Cornelia), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 7, 147—149 (франц.)

Указаны важнейшие растительные дубящие материалы Румынии: кора березы, корень кермека и листья двух разновидностей сумаха. Анализы березовой коры методом взбалтывания показали, что содержание таннидов (Т) увеличивается с возрастом дерева (наиболее благоприятный возраст 50—60 лет) и уменьшается по направлению от корня к вершине дерева. В белой коре, которая составляет 16—27% от всей коры, почти не содержится Т, за исключением старых деревьев (50—60 лет) с содержанием Т 1,83—2,29%. Проводилось опытное дубление 18 образцов голья, вырезанных из крупона опойка: 9 образцов дубили сульфитированным экстрактом березовой коры (описывается способ его приготовления и приводятся аналитические данные) и 9 — сульфитированным экстрактом квебрахо. Процесс дубления контролировали измерением: плотности сока до и после подкрепления, увеличения толщины кожи по 4 углам и в середине каждого образца, скорости проникновения Т, pH сока. Скорость проникновения Т березовой коры меньше скорости проникновения Т квебрахо и возрастает с увеличением конц-ии дубильного сока. Весовой выход кож, продубленных экстрактом березовой коры и экстрактом квебрахо,— одинаков. Экстракт березовой коры можно успешно применять при дублении тонких сортов кожи. Н. Флейснер

59698. **Использование дубителя галловых орешков дуба.** **Ваго** (Die Nutzbarmachung des Gerbstoffes der Eichengallen. Vago G.), Leder, 1957, 8, № 8, 199—200 (нем.)

Исследованы причины образования большого кол-ва осадка в экстрактах из галловых орешков (ГО) и способы его предотвращения. Экстрагируемые из ГО в-ва состоят из высокомолекулярных соединений (фенолы, карбоновые к-ты), которые в процессе упаривания за счет сил побочных валентностей связываются друг с другом, образуя студнеобразные агрегаты. Если упаривание производить при pH 4,5—5,5 и не доводить экстракт до большой плотности, то процесс агрегирования остается обратимым и при немедленном разбавлении можно вновь получить прозрачные р-ры; если упаривание производить при pH <3, то образование студня становится необратимым. При старении студней наступают явления синерезиса и такой студень является хорошим субстратом для роста плесени. Для уменьшения агрегирования дубителей при упаривании проводили нейтр-цию сока, чтобы связать корбоксильные группы, вызывающие агрегирование. Для получения стабильных конц. экстрактов наиболее оптимальным является pH 7,2; при упаривании до 23° Bé экстракт после 6 месяцев стояния оставался жидким и прозрачным; даже из упаренного досуха экстракта можно было вновь получить прозрачные водн. р-ры. Экстракт из ГО, упаренный при pH 7,2, можно использовать как при растительном дублении в качестве компонента, способствующего прочному дублению и дающего наполненную кожу, так и для додубливания хромовой кожи. При содержании 3% дубителя (в пересчете на строганный вес) экстракты из ГО с pH 5—6,5 дают хорошую полную хромовую кожу. Н. Флейснер

59699. **Определение степени сульфитирования растительных дубителей.** **Стеглик, Кокеш, Подольская, Мюк** (Stanovení stupně sulfitace u přírodních třísliv. Stehlík Antonín, Kokeš Drahoslav, Podolská Miroslava, Mück Eduard), Věda a výzk. v průmyslu koželděln., 1956, 2, 53—58 (чешск.; рез. русск., англ.)

Метод основан на определении: 1) кол-ва свободного SO_2 (из сульфита или бисульфита) и 2) кол-ва SO_2, связанного с дубителем. Метод дает воспроизводимые результаты и может быть осуществлен в любой лаборатории. О. М.

59700. **Современные клеящие вещества. 2. Различные клеящие составы.** **Реклесс** (Modern adhesives. 2. The formulation of glues and other adhesives. Reckless F. N.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, 29, № 11, 1249—1252 (англ.)

Приведены составы и методики приготовления клеев животного и растительного происхождения. Л. Шулов

59701. **Ускоренные методы анализа кожевенного картона с поливинилацетатной проклейкой.** **Хорошая Е. С., Лыкова А. Н.,** Легкая пром-сть, 1958, № 3, 36—37

Разработаны два ускоренных метода хим. анализа кожевенного картона с поливинилацетатной проклейкой: 1) метод определения содержания проклеивающих в-в вместе с пластификатором и 2) рефрактометрич. экспресс-метод определения кол-ва палстификатора ДБФ. Подробно описаны методики проведения обоих определений и методы расчета. О. М.

59702 П. **Метод выделки кож с помощью электроосмоса.** **Носава, Иноуэ, Ватанабэ, Асано, Маруо, Имаи.** [Окава Сюнкити]. Японск. пат. 4643, 26.07.54

Для обработки кож с помощью электроосмоса к электродам ванны, куда помещают кожи и заливают обрабатывающую жидкость (напр., р-р дубителя), подключают 2 источника постоянного тока с противоположно направленными токами (прямой — 0,15 А и обратный 0,2 *м*А), посылающие периодические импульсы малой частоты (2 *гц*). Результаты такой обработки идентичны с обработкой синусоидальным переменным током 0,15 А, 60 *гц*. Приведены схемы аппаратов. А. Фрадкин

См. также: Строение и св-ва волокнистых белков 21640Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

59703. **Образование двух- и трехжильных спиральных молекул полиинозиновой и полиадениловой кислотами.** **Рич** (Formation of two- and threestranded helical molecules by polyinosinic acid and polyadenylic acid. Rich Alexander), Nature, 1958, 181, № 4608, 521—525 (англ.)

Приводятся спектроскопич., рентгенографич. и седиментационные данные, свидетельствующие об образовании указанных в заглавии структур. При кратковременном взаимодействии полиинозиновой (I) и полиадениловой к-т (II), полученных с помощью бактериальной полинуклеотидной фосфорилазы согласно Гринберг-Манаго, образуется двойная сплетенная спираль типа ДНК. В дальнейшем вокруг спиральной полости такой макромолекулы обвивается третья цепочка I. Если р-ция, приводящая к образованию двойной

спирали, протекает за 1 мин., то образование тройных спиралей 2I — 1II завершается лишь за 5 час. Фундаментальными параметрами этих спиралей являются шаг 3,4 A и соответствующий ему поворот на 31,5°. Таким образом, смеси простых полинуклеотидов способны к образованию водородно-связанных спиральных структур, доступных для кристаллографич. анализа. С. Френкель

59704. Применение инфракрасной спектроскопии для определения структуры высокомолекулярных веществ. Брюгель (Anwendung der Ultrarotspektroskopie bei der Strukturbestimmung von hochmolekularen Stoffen. Brügel W.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 2, 47—54 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены возможности применения ИК-спектроскопии для определения состава и строения полимеров и сополимеров, наличия в полимере пластификаторов, стабилизаторов и т. д., определения изменений в структуре полимера при окислении и других хим. процессах. Подробно разобраны данные спектроскопич. исследований полиэтилена, НК и синтетич. каучука, полистирола и полиамида. В. Гринблат

59705. Деформационные колебания CH_2 в плоскости симметрии молекулы в полиэтиленгликолях. Курода, Кубо (CH_2 rocking vibrations of polyethylene glycols. Kuroda Yoko, Kubo Masaji), J. Polymer Sci., 1957, **26**, № 114, 323—328 (англ.; рез. нем., франц.)

В ИК-спектрах жидких этиленгликоля и его полимеров от димера до гептамера были найдены 3 полосы поглощения деформационных колебаний CH_2 в плоскости симметрии молекулы. Полосы поглощения у 942—947 и у 887—889 *см*$^{-1}$ были отнесены к колебаниям типов *A* и *B* изогнутой формы, а у 831—844 *см*$^{-1}$ — к колебаниям типа A_u и *транс*-формы; в мономере наблюдалось только 2 полосы поглощения у 883 и 863 *см*$^{-1}$. Низкомолекулярные полиэтиленгликоли не обладают спиральной конфигурацией, а имеют более или менее нерегулярную форму, связанную с внутренним вращением вокруг единичной связи в O—$(CH_2)_2$—O. Появление двух полос поглощения в изогнутой форме в полимерах связано с наличием внутримолекулярных водородных связей, существование которых подтверждается присутствием полосы поглощения свободных групп OH у 3655 *см*$^{-1}$ и более длинноволновой полосы поглощения, вызванной образованием водородных связей. Полученные результаты находятся в соответствии с изменениями дипольных моментов в зависимости от степени полимеризации. Е. Покровский

59706. Инфракрасный дихроизм взаимно перпендикулярных нормальных колебаний в ориентированных высокополимерах. Лян, Кримм (Infrared dichroism of mutually perpendicular normal modes in oriented high polymers. Liang C. Y., Krimm S.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1437—1438 (англ.)

Дано теоретич. рассмотрение возможного дихроизма ИК-полос поглощения в зависимости от угла φ между направлениями ориентации полимера и переходного момента. При φ 54°44′ дихроизм отсутствует (u), при $\varphi < 54°44'$ полоса поглощения имеет параллельный дихроизм (π), а при $\varphi > 54°44'$ — перпендикулярный дихроизм (σ). Для трех взаимно перпендикулярных переходных моментов M_1, M_2 и M_3, имеющих соответственно углы φ_1, φ_2 и φ_3 с направлением ориентации при $0 < \varphi_1 < \pi/2$, φ_2 находится в области $(\pi/2 - \varphi_1) < \varphi_2 < \pi/2$, а угол φ_3 определяется из условия $\cos^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_2 + \cos^2\varphi_3 = 1$. Для дихроизма трех полос поглощения (M_1, M_2 и M_3) возможно только четыре комбинации $\sigma\sigma\pi$, $\pi\pi\sigma$, $\pi\sigma u$ и uuu. Эти данные использованы для уточнения отнесений ИК-полос поглощения полиэтилентерефталата и поливинилового спирта. Е. Покровский

59707. Степень поляризации дихроичного поляризатора из поливинилового спирта с йодом в области 240—1000 *мμ*. Танидзаки (The degree of polarization of dichroic polarizer of polyvinyl alcohol-iodine in the region of 240—1000 mμ. Tanizaki Yoshié), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 8, 935—936 (англ.)

Поляризатор для области спектра 240—1000 *мμ* приготовлен путем пропитывания листа из поливинилового спирта со степенью полимеризации 1500 водн. р-ром смеси йода, йодистого аммония, йодистого натрия и борной к-ты и последующего растяжения в 5 раз в водн. р-ре 5%-ной борной к-ты при т-ре ~ 40°. Полученный поляризатор имеет степень поляризации >95% в области 295—500 *мμ* и ~ 100% в областях 320—380 и 420—790 *мμ*. Пара скрещенных поляризаторов не пропускает свет в области 250—800 *мμ*. Е. П.

59708. Изучение инфракрасных спектров поглощения полиэтилена в связи с вопросом о межмолекулярном взаимодействии. Новак И. И., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 43—50 (рез. англ.)

ИК-спектр поглощения полиэтилена и дицетила исследовался у 7 и 14 μ при т-рах от —175 до +120°. При повышении т-ры от 20 до 90° расщепление дублета 1464—1473 *см*$^{-1}$ уменьшается от 9 до 7 *см*$^{-1}$ (1464—1471,2 *см*$^{-1}$), а при понижении т-ры до —175° увеличивается от 9 до 12,4 *см*$^{-1}$ (1462,4—1474,8 *см*$^{-1}$); при охлаждении дицетила до —150° расщепление увеличивается на 2 *см*$^{-1}$ (1462—1473 *см*$^{-1}$). В закаленном полиэтилене частота 1473 *см*$^{-1}$ уменьшается на 1,7 *см*$^{-1}$. При растяжении полиэтилена на 500% расщепление уменьшается от 9 до 5 *см*$^{-1}$ (1465,6—1470,8 *см*$^{-1}$), а расщепление полос поглощения 720—730 *см*$^{-1}$ уменьшается на 2 *см*$^{-1}$ (720—728 *см*$^{-1}$). Автор находит, что дублетное строение полос поглощения может быть объяснено межмолекулярным взаимодействием в кристаллич. решетке, а полученные величины расщеплений коррелируются с постоянной кристаллич. решетки *a*. Е. Покровский

59709. ИК-спектр конденсированных в высоком вакууме продуктов разложения полиэтилена. Хельвеге, Кайзер, Лампе (UR-Spektrum im Hochvakuum kondensierter Abbauprodukte des Polyäthylens. Hellwege K. H., Kaiser R., Lampe G. R.), Kolloid-Z., 1958, **156**, № 1, 29—31 (нем.)

Получены ИК-спектры поглощения продуктов разложения полиэтилена при 400 и 440°, конденсированных на пластинку NaCl при очень низких давл. и т-рах от —180 до +150° при толщине образцов 10—30 μ. Полученные спектры отличаются от спектров обычного полиэтилена появлением полосы олефиновых групп у 11 μ. Найдено, что для дублета 13,7—13,9 μ при т-рах конденсации от —50 до 30° и выше +60° интегральная интенсивность компоненты у 13,7 μ больше, чем у 13,9 μ (в *н*-парафинах и полиэтилене меньше). Это объясняется или различной степенью кристалличности образцов, или ориентацией молекул, средняя длина которых составляла 50 атомов C. Е. П.

59710. Инфракрасные спектры высокополимеров. VI. Полистирол. Лян, Кримм (Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene. Liang C. Y., Krimm S.), J. Polymer Sci. 1958, **27**, № 115, 241—254 (англ.; рез. франц., нем.)

Для отнесения колебательных частот полистирола был получен его спектр поглощения от 70 до 3200 *см*$^{-1}$. Использовав данные других авторов по спектрам комб. расс. и имевшиеся ранее отнесения частот бензола и монозамещ. бензолов, авторы дали подробное отнесение наблюдавшихся полос поглощения. Интерпретация данных по спектрам согласуется с существующими доказательствами беспорядочной

конфигурации цепи полистирола, т. е. его аморфности. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 63692. Е. Покровский

59711. **О кристаллической полосе в инфракрасном спектре поглощения поливинилового спирта. Тадокоро, Кодзаи, Сэки, Нитта** (On the crystalline band in the infrared absorption spectrum of polyvinyl alcohol. Tadokoro Hiroyuki, Kōzai Keiji, Seki Syûzô, Nitta Isamu), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 379—382 (англ.)

Авторы считают предложенное Кримом, Ляном и Сезерлендом (РЖХим, 1957, 63692) отнесение ИК-полосы поглощения у 1146 *см*$^{-1}$в поливиниловом спирте к колебаниям С — О — С неверным. Эта полоса поглощения относится к кристаллич. фазе, что подтверждается ее сильной перпендикулярностью, различным плеохроизмом, линейной зависимостью ее оптич. плотности от плотности при 25° и параллельностью в изменении ее интенсивности с изменением дифракционных колец на рентгенограмме при набухании поливинилового спирта в воде или H_2SO_4, Na_2SO_4 и HCHO при 50°. Эта полоса поглощения отнесена главным образом к валентным колебаниям С — С.

Е. Покровский

59712. **Заметка об инфракрасном спектре поглощения поливинилового спирта. Хас** (A note on the infrared absorption spectrum of polyvinyl alcohol. Haas Howard C.), J. Polymer Sci., 1957, **26**, № 114, 391—393 (англ.)

Приведены данные, отвергающие отнесение ИК-полосы поглощения поливинилового спирта у 1146 *см*$^{-1}$ к колебаниям С — О — С, связанным с образованием поперечных связей. Данная полоса поглощения 1146 *см*$^{-1}$ относится авторами к колебаниям в кристаллич. части полимера. Е. Покровский

59713. **Исследования карбоксиметилцеллюлозы. IV. Оптические исследования. Шурц, Кинцль** (Untersuchungen an Carboxymethylcellulose. IV. Optische Untersuchungen. Schurz J., Kienzl E.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1017—1023 (нем.)

Получены ретгенограммы УФ- и ИК-спектров поглощения натрийкарбоксиметилцеллюлозы (**I**). В УФ-спектре I наблюдается максимум у 37 000 *см*$^{-1}$. В ИК-спектре полоса поглощения у 2,94 μ отнесена к группам ОН, связанным водородной связью, 3,5 μ — к валентным колебаниям СН, 6,42 μ — к аниону СОО, 7,06 μ — к деформационным колебаниям CH_2, 7,56 μ — к аниону СОО и 9,5 μ — к валентным колебаниям С—О в СОН и СОС. Отсутствие полос поглощения свободных С=О-групп у 5,8—5,9 μ связано с присоединением Na, а свободных ОН-групп у 2,8 μ — с большим числом водородных связей. На рентгенограммах наблюдалось 3 кольца, соответствующих расстояниям 4,43 (ср.), 9,4 (сл.) и 26,2А (оч. сл.), что свидетельствует, по мнению авторов, о наличии кристаллитов целлюлозы II, которые идентифицированы с наблюдаемыми в р-рах гелеобразными частицами. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 42108 Е. Покровский

59714. **Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства. VI. Размеры и дипольные моменты поливиниловых цепей с массивными привесками. VII. Конфигурация полимерных цепей в кристаллическом состоянии и в растворе. Птицын О. Б., Шаронов Ю. А.**, Ж. техн. физ., 1957, 27, № 12, 2744—2761; 2762—2773

VI. Показана неудовлетворительность обычно используемого в статистич. теории полимерных цепей приближения, согласно которому вращения вокруг отдельных звеньев цепи являются независимыми. В цепях типа $(—CH_2—CR_2—)_n$ и $(CH_2—CHR—)_n$, где R — массивный привесок, взаимодействие этих привесков играет определенную роль. Благодаря этому вращения вокруг двух связей мономерной единицы, лежащей между двумя соседними R-группами, зависят друг от друга. Получены ур-ния для среднего квадрата расстояния между концами цепи $\overline{h^2}$ и среднего квадрата дипольного момента $\overline{\mu^2}$ цепей указанных типов в приближении, в котором цепь разбивается не на независимые звенья (как это делалось в предыдущих работах), а на независимые мономерные единицы. Для цепей типа $(—CH_2—CHR)_n$ ур-ния для $\overline{h^2}$ и $\overline{\mu^2}$ зависят от стереохим. строения цепей. Получены ур-ния для изотактич. и синдиотактич. полимеров указанного типа.

VII. Предложен метод оценки параметров, характеризующих термодинамич. гибкость полимерных цепей в р-ре, исходя из конфигураций этих цепей в кристаллич. состоянии. Метод основан на том, что полимерные цепи кристаллизуются в той же конфигурации, которая наиболее устойчива и в р-ре. С учетом свойств симметрии полимерных цепей авторы получают, что если в кристаллич. состоянии поворотный изомер мономерной единицы цепи типа $(—CH_2—CR_2—)_n$ или $(CH_2—CHR—)_n$ характеризуется углами (φ_1, φ_2), то в р-ре с одинаковой вероятностью возможны следующие поворотные изомеры: для цепей $(—CH_2—CR_2—)_n(\varphi_1, \varphi_2)$, $(—\varphi_1, —\varphi_2)$, (φ_2, φ_1) и $(—\varphi_2, —\varphi_1)$, для изотактич. цепей $(—CH_2—CHR—)_n(\varphi_1, \varphi_2)$ и $(—\varphi_2, —\varphi_1)$, для синдиотактич. цепей $(CH_2—CHR—)_n(\varphi_1, \varphi_2)$ и (φ_2, φ_1). Метод справедлив для цепей, кристаллизующихся в виде спиралей. Поворотные изомеры в кристаллич. состоянии могут быть определены из периода идентичности, числа мономеров и числа оборотов спирали в периоде. Предложенный метод использован для определения конфигураций молекул полиизобутилена и изотактич. полистирола. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 71831.

О. Птицын

59715. **Рассеяние света как метод, применяемый в макромолекулярной химии. Хёуг** (Lys-spredning som metode i makromolekylkjemien. Haug Arne), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1958, 18, № 3, 33—37 (норв.)

Популярное изложение.

59716. **Изучение рассеяния света алфиновым полибутадиеном. Клиленд** (A light scattering study of alfin polybutadiene. Cleland Robert L.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 349—380 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовано рассеяние света и вязкость р-ров фракционированного и нефракционированного полибутадиена (**I**), полученного с помощью алфинового катализатора и содержащего высокий процент сочленений 1,4. Исследовались р-ры в бензоле, толуоле, CS_2, циклогексане и *н*-гексане. Определены средневесовой мол. вес M_w (от 2,3 до $19 \cdot 10^6$), *z* — средний квадрат радиуса инерции $\overline{R_z}^2$ и второй вириальный коэф. A_2 (из данных по светорассеянию), а также характеристич. вязкость $[\eta]$ (из данных по вязкости, экстраполированных к нулевому градиенту). Из асимптоты кривой угловой асимметрии рассеянного света $P(\theta)$ определена величина $(\overline{R_0}^2)_n / M_n$, не зависящая от полидисперсности и разветвленности ($(\overline{R_0^2})_n$ — среднечисленный квадрат радиуса инерции линейной цепи того же мол. веса, M_n — среднечисленный мол. вес). Экстраполяция этой величины к $A_2 = 0$ дает для размеров линейной цепи I в идеальном р-рителе $\overline{R^2}_{00}/M = 2,2 (\pm 0,3) \cdot 10^{-17}$ *см*^{2} *г*$^{-1}$ *моль*. Зависимость $[\eta]$ р-ра линейного I в циклогексане при 25° описывается ур-нием $[\eta]_0 = 0,012 \cdot M_w^{0,77}$. Константа Флори, исправленная на полидисперсность образца, для линейных молекул равна $\Phi = [\eta] \cdot M_w \cdot 6^{3/2} / \gamma(\overline{L_0^2})_z^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ ($\overline{L_0}^2$ — средний квадрат расстояния

между концами цепи) и, по-видимому, несколько возрастает с ростом разветвленности. Степень разветвленности образцов, оцененная из отношения $\overline{R^2} / \overline{R_0^2}$, уменьшается с увеличением степени конверсии. Получены ур-ния, учитывающие влияние полидисперсности на $[\eta]$, $\overline{R^2}$, $P(\theta)$ и Ф. О. Птицын

59717. Изучение светорассеяния от разбавленных растворов полипропилена. Цзян (Light scattering studies on dilute solutions of polypropylene. Chiang Robert), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 116, 235—238 (англ.)

Измерены мол. веса фракций полипропилена методом светорассеяния с экстраполяцией по Цимму, при 140° в α-хлорнафталине. При 135° определены характеристич. вязкости и установлено соотношение $[\eta]d = 1{,}00 \cdot 10^{-4}\ \overline{M}_w^{0{,}80}$. Размеры молекулы, вычисленные из данных светорассеяния, выше значений, вычисленных из характеристич. вязкости по ур-нию Флори — Фокса. Ю. Липатов

59718. Об определении полидисперсности стереорегулярного полипропилена. Роговин З. А., Дружинина Т. В., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 139—142

Предложен метод определения полидисперсности кристаллич. и аморфной фракций стереорегулярного (изотактического) полипропилена (ПП). Отделение аморфного ПП от кристаллического осуществлялось экстракцией толуолом при модуле 1 : 50 и 20°. При этом в отличие от экстракции кипящим эфиром или бензолом, рекомендованной Натта, удается полностью извлечь аморфные фракции. Далее они подвергались фракционному осаждению ацетоном из 0,5%-ного толуольного р-ра при 20°. После высушивания полученные фракции (в кол-ве 4—6) уже частично не растворялись в толуоле, и $[\eta]$ для них определялась в р-ре уайт-спирита (фракция, кипящая при 170—180°) при 115°. Аморфный ПП оказывается весьма полидисперсным: $[\eta]$ крайних фракций отмечаются в 10—12 раз, а для некоторых образцов — более чем в 20. Фракционирование кристаллич. ПП осуществлялось последовательной обработкой его в течение 4 час. той же фракцией уайт-спирита при модуле ванны 1 : 100 и постепенно повышающейся т-ре от 20 до 100°. При этом удается получить 6—7 фракций, крайние значения $[\eta]$ которых различаются в ~ 5 раз. Таким образом, полидисперсность кристаллич. ПП меньше, чем аморфного. Отмечается, что отдельные кристаллич. фракции ПП с малой $[\eta]$ обладают гораздо меньшей растворимостью, чем более высокомолекулярные аморфные фракции. С. Френкель

59719. Исследование растворов виниловых полимеров. I. Осмотическое давление и вязкость растворов сополимера винилацетатвинилхлорид. II. Удельный объём сополимера винилацетатвинилхлорид в циклогексаноле. Накадзима, Сотобаяси, Сакурада (Nakajima Akio, Sotobayashi Hideto, Sakurada Ichiro), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 150, 561—565; 566—573 (японск.; рез. англ.)

I. Измерены вязкость и осмотич. давление р-ров сополимера винилацетат-винилхлорид в циклогексаноне. Зависимость характеристич. вязкости от мол. веса и термодинамич. свойства полимера рассмотрены как функция его состава.

II. Для сополимеров винилацетат-винилхлорид получена кривая (проходящая через минимум) зависимости Φ_2—Φ_2^l от содержания винилхлорида в сополимере; Φ_2 и Φ_2^l — соответственно кажущиеся уд. объемы сополимера в разб. р-ре циклогексанона и в жидком состоянии. Установленный характер зависимости, очевидно, объясняется изменением термодинамич. параметра в зависимости от состава сополимера. Резюме авторов

59720. Химическая физика концентрированных растворов высокополимеров. IV. Удельные объемы и коэффициенты термического расширения систем нитроцеллюлоза — дибутилфталат — ацетон. V. Давление паров ацетона в растворе нитроцеллюлозы. VI. Параметр взаимодействия нитроцеллюлозы в ацетоновом растворе. Такэнака (Takenaka Haruo), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 145, 219—223; № 146, 270—276; № 147, 311—317 (японск.; рез. англ.)

IV. Высказано предположение о наличии пустот в р-рах нитроцеллюлозы в ацетоне при конц-иях >87%. Исследовалось влияние добавок 13% дибутилфталата на нитроцеллюлозу и измерены уд. объемы и коэф. термич. расширения. Систематич. отклонения от аддитивности уд. объема наблюдались при конц-иях >70%; при этом ожидаемая «упаковка пустот» не наблюдалась. При добавлении дибутилфталата зависимость коэф. термич. расширения от степени полимеризации исчезает. Предположено, что дибутилфталат является хорошим р-рителем нитроцеллюлозы.

V. Давление паров над р-рами трех видов нитроцеллюлозы в ацетоне измерено во всей области конц-ий при т-рах 20—60° через каждые 5°. При конц-иях >75% наблюдали гистерезис измерения давления паров с т-рой.

VI. Определены активность ацетона и параметр взаимодействия. По температурной зависимости χ_1 произведено разделение χ_1 на тепловую и энтропийную части, линейно зависящие от т-ры. Резюме автора

59721. Вязкость разбавленных растворов длинноцепочечных полимерных молекул. Бхатнагар, Бисвас, Гхарпури (Viscosity of dilute solutions of long chain polymer molecules. Bhatnagar H. L., Biswas A. B., Charpurey M. K.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 88—99 (англ.)

Предложена теория, устанавливающая связь между константой Ф в ур-нии для характеристич. вязкости р-ров полимеров $[\eta] = \Phi(\overline{r^2})^{3/2} / M$ (1) ($\overline{r^2}$ — средний квадрат расстояния между концами цепи, M — мол. вес) и константой k'' в ур-нии для концентрационной зависимости относительной вязкости р-ров полимеров $\lg \eta_r / c = [\eta] - k''[\eta]^2 c$ (2). Текучесть р-ра определяется как $\varphi_{12} = x_1\varphi_1 + x_2\varphi_2$, где x и φ — соответственно объемные доли и текучести р-рителя 1 и полимера 2. Пользуясь для φ_1 выражением, следующим из теории Эйринга, а для φ_2 — аналогичным выражением, умноженным на вероятность $w(p)$ согласованного движения всех кинетич. единиц макромолекулы, авторы получают ур-ния (1) и (2), где Ф и k'' оказываются выраженными через $w(p)$, $j = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_{12}$ (ε — стандартные мол. свободные энергии активации) и спец. функцию сдвиговой силы. О. Птицын

59722. Влияние скорости сдвига на кажущуюся вязкость разбавленных растворов полимеров. Такемура (Influence of rate of shear on the apparent viscosity of dilute polymer solutions. Takemura Tetuo), J. Polymer Sci., 1958, **27**, № 115, 549—556 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложена теория зависимости вязкости разб. р-ров полимеров от градиента скорости потока. Рассматривается модель Рауза (макромолекула, состоящая из n длинных субцепей, подчиняющихся гауссовой статистике), причем молекуле приписывается определенная жесткость. Диффузионное ур-ние решается в системе координат, движущейся и вращающейся вместе с макромолекулой. В этой системе отклонения функции распределения для цепи от равновесной достаточно малы, чтобы можно было рассматривать их как малое возмущение. Вычисленный уга-

занным путем коэф. вязкости р-ра в стационарном потоке равен $\eta = \eta_s + \bar{n}kT\sum_{p=1}^{n} \tau_p/(1 + \alpha^2\tau_p^2)$ (1), где η_s — вязкость р-рителя, n — число макромолекул в единице объема, α — градиент, $\tau_p = a^2/\sigma BkT\lambda_p$ — времена релаксации, a^2 — средний квадрат расстояния между концами субцепи, B — подвижность, $\lambda_p = 4\sin^2 \times [\pi p/2(n+1)]$. Если заменить градиент стационарного потока α периодич. механич. полем и круговой частотой ω, то ур-ние (1) даст реальную часть динамич. коэф. вязкости. Следовательно, и динамич., и стационарная вязкости разб. р-ров полимеров обусловлены одним и тем же механизмом внутрицепочечной релаксации. О. Птицын

59723. **О вязкоупругости и комплексной диэлектрической постоянной в присутствии электрического поля и сдвигового ламинарного потока в растворе макромолекул. Сайто, Като** (On the viscoelasticity and complex dielectric constant in the presence of an electric field and a shearing laminar flow in solution of macromolecules. Saitô Nobuhiko, Kato Tomokazu), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 12, 1393—1402 (англ.)

Рассмотрено влияние электрич. поля на характеристич. вязкость [η] и влияние градиента скорости потока g на диэлектрич. проницаемость ε разб. р-ра полярного полимера. Макромолекула моделируется эллипсоидом вращения, причем дипольный момент направлен по оси симметрии. Электрич. поле **E** направлено параллельно градиенту скорости потока. Считается, что $g = g_0\cos\omega_g t$, $E = E_0\cos\omega_e t$ и что влияние механич. и электрич. сил на ориентацию макромолекул достаточно мало, чтобы его можно было рассматривать как малую поправку. Диффузионное ур-ние для функции распределения ϱ макромолекул по ориентациям решено с учетом членов, пропорциональных E_0^2, g_0^2 и g_0E_0. С помощью функции ϱ получены выражения для [η] и ε, из которых следует, что электрич. поле увеличивает [η] на величину, пропорциональную E_0^2, а наличие потока увеличивает ε на величину, пропорциональную g_0^2. Приведен также анализ указанных явлений с точки зрения термодинамики необратимых процессов. Результаты теории качественно согласуются с опытами по влиянию электрич. поля на вязкость полярных низкомолекулярных жидкостей. О. Птицын

59724. **Поглощение ультразвуковых волн большой амплитуды в структурированных растворах. Михайлов И. Г., Федорова Н. М.,** Акуст. ж., 1957, 3, № 3, 239—242

Приводятся результаты измерения (импульсным методом, частота 5 *Мгц*) поглощения ультразвуковых волн в р-рах полиизобутилена (мол. в. 20 000, 98 000, 148 000) в бензине и пербутана в толуоле при конц-иях 3, 5 и 10%. Для определения поглощения, при ряде последовательных значений напряжения на излучающем кварце, измерялось напряжение на приемном кварце, в зависимости от расстояния между ним и излучателем. В р-рах полимеров обнаружено существование пороговой интенсивности излучения, выше которой напряжение на приемном кварце зависит от времени облучения, чего не наблюдается в чистых р-рителях. Эта зависимость обусловлена разрушением под действием звука структуры р-ра. В бензине коэф. поглощения плавно возрастает с ростом интенсивности, в р-рах полимеров это наблюдается только до пороговой интенсивности. Измерения при больших интенсивностях затруднены в силу зависимости степени разрушения р-ра от интенсивности звука. Б. Кудрявцев

59725. **Кристаллизация высокомолекулярных веществ и переход в стеклообразное состояние (переход второго рода). Уэмацу, Ититаро,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, **30**, № 12, 944—954 (японск.)

Обзор. Библ. 66 назв.

59726. **Ядерно-резонансная магнитная спектрометрия применительно к исследованию высокополимеров. Данжар** (La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire. Application à l'étude des hauts polymères. Danjard J. C.), Rev. gén. caoutchouc, 1958, **35**, № 1, 51—54 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Обзор. Вкратце изложены теоретич. основы метода и его применения к проблемам вулканизации, структурных переходов, влияния наполнителей, кристалличности и т. д. Библ. 34 назв. С. Френкель

59727. **Ядерный магнитный резонанс, радиационные повреждения и жесткость разветвленного полиэтилена как функция температуры. Фускилло, Сауэр** (Nuclear magnetic resonance, radiation damage and rigidity in branched polyethylene as a function of temperature. Fuschillo N., Sauer J. A.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 10, 1073—1081 (англ.)

Характер мол. теплового движения в разветвленном полиэтилене (3,2 метильных групп на 100 углеродных атомов), не облученном и облученном в ядерном реакторе, исследован с помощью ядерного протонного резонанса, измерений динамич. модуля, определения кристалличности рентгеновским методом и уд. объема. Все величины измерены в широком интервале (механич. свойства при 77—370° К для необлученного и при 450° К для облученного материала, уд. объем при 160—370° К, ядерный резонанс при 80—350° К). Облученные образцы получили дозы 0,3; 0,6; 1,2; 2,8; 5,5 и $8 \cdot 10^{18}$ *нейтрон/см²* (плюс соответствующие быстрые нейтроны и γ-лучи 0,75; 1,5 и $2,25 \cdot 10^9$ ф. э. р. для последних трех образцов соответственно). Один образец был облучен (в вакууме) от γ-источника Co^{60} и получил 10^8 ф. э. р. При этом образовалась в среднем одна сшивка на 40—50 атомов С. В опытах установлена корреляция в изменении (с т-рой и облучением) параметров линии ядерного магнитного резонанса и механич. свойств полиэтилена. Начиная с $3 \cdot 10^{17}$ *нейтрон/см²* наблюдаются значительные изменения в форме линии протонного резонанса; они могут быть поняты как результат радиационного сшивания, сначала приводящего к преобладающему облегчению мол. перегруппировок благодаря уменьшению кристалличности, а при дальнейшем увеличении густоты сетки с увеличением дозы приводящего к затруднению этих перегруппировок в аморфной части материала. Изменение механич. свойств и протонного резонанса с повышением т-ры связано сначала с появлением крутильных колебаний малых участков цепи (4 метиленовые группы), а затем, выше т-ры размягчения, аморфной фазы (при ~235° К) — с тепловым движением более крупных сегментов (~10 метиленовых групп), соответствующим энергии активации ~ 12 *ккал/моль*. При т-рах > 290° К наблюдаются изменения, связанные с постепенным плавлением кристаллов. Ю. Лазуркин

59728. **Исследование целлюлозного волокна электронографическим и электронно-микроскопическим методами при низкой температуре. Хондзё, Ватанабэ** (Examination of cellulose fibre by the low-temperature specimen method of electron diffraction and electron microscopy. Honjo Goro, Watanabe Masaru), Nature, 1958, **181**, № 4605, 326—328 (англ.)

Электронограмма микрофибрилл дуба (*Quercus aegilops* L.), полученная при —100°, содержит до 400 довольно хорошо разрешенных, вплоть до десятой слое-

вой линии, отражений. Несмотря на то, что многие отражения могут быть проиндицированы в предположении монокл. ячейки a 8,39, b 10,58, c 7,94 A и β 82°, почти идентичной с предложенной Мейером и Мишем для целлюлозы 1, полученная структура характеризуется неравенством интенсивностей (hkl) и $(\bar{h}k\bar{l})$, по-видимому, вследствие различных значений структурного фактора, а также появлением отражений не только на экваторе, но и на других слоевых линиях. Вопрос, является ли эта структура новой или более правильной для целлюлозы 1, пока остается открытым. О. Ив

59729. Температуры плавления и теплоты плавления некоторых полиамидов и полиэфиров. Флори, Бедон, Кифер (Melting points and heats of fusion of some polyamides and polyesters. Flory Paul J., Bedon Helen D., Keefer Edward H.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 151—161 (англ.; рез. франц., нем.)

Дилатометрически определены т-ры плавления ряда полиамидов и полиэфиров и их смесей с р-рителями и из данных по понижению т-ры плавления вычислены теплоты плавления. Найдены следующие значения т-ры плавления (1-я цифра) и теплоты плавления (2-я цифра), *кал/г*: декаметиленсебацамид 216°, 24,5; декаметиленазеламид 214°, 27; 1,10-дипиперазилдекансебацамид 129,5°, 34,5; декаметилен азелат 69°, 31; нонаметиленазелат 65°, 33; декаметилентерефталат 138°, 36; гексаметилентерефталат 160,5°, 34. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными по теплотам плавления аналогичных полимеров. Высокие т-ры плавления полиамидов по сравнению с соответствующими полиэфирами объясняются различиями кристаллич. структуры полимеров вблизи т-ры плавления; для полиамидов вблизи т-ры плавления происходит перестройка кристаллич. решетки, сопровождающаяся ростом энтропии кристалла; это обусловливает меньшее изменение энтропии при плавлении. Ю. Липатов

59730. Удельный объем расплавленного полихлортрифторэтилена. Фуруя, Хонда (Specific volume of molten poly-(chlorotrifluoroethylene). Furuya Susumu, Honda Masakazu), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 232 (англ.)

Удельный объем расплава полихлортрифторэтилена описывается ур-нием: $1 + \lg V_t = 0{,}4641 + 3{,}47 \cdot 10^{-4}\ t$ $(230 \leqslant t \leqslant 280°)$. Экстраполяция к низким т-рам дает значение $V_{25} = 0{,}4922$, сопоставимое со значением уд. объема полностью аморфного состояния, найденному методом ИК-спектров (РЖХим, 1958, 3431). Уд. объем при т-ре —131° равен 0,4562 и согласуется со значением для совершенно кристаллич. полимера при комнатной т-ре. Ю. Липатов

59731. Влияние кристалличности и поперечных связей на упругое и неупругое поведение высокополимеров. Баккаредда, Бутта (Influenza della cristallinità e dei legami trasversali sul comportamento elastico ed anelastico degli alti polimeri. Baccaredda M., Butta E.), Chimica e industria, 1958, 40, № 1, 6—13 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Динамико-механические свойства ряда высокополимеров различной структуры (аморфные полипропилен, полибутилен, полистирол, полиметилметакрилат, поперечно-связанный полистирол, умеренно и сильно облученный полиэтилен, фенолформальдегидная смола, нормальный полиэтилен высокой степени кристалличности и найлон-66) исследовались в области т-р от —70 до +250° и в интервале частот 2—30 *кгц*. Структурные переходы (т-ра стеклования T_g, т-ра плавления кристаллитов T_m) определялись по особым точкам кривых скорости распространения ультразвука, V, и внутренней диссипации энергии в функции от т-ры. Кристалличность и поперечные связи любого характера при т-рах выше T_g при прочих равных условиях повышают v по сравнению с линейными аморфными полимерами. При еще больших т-рах влияние как полярных поперечных связей, так и кристалличности постепенно исчезает, тогда как влияние ковалентных связей сохраняется. Наряду с T_g и T_m наблюдалась третья точка перехода, T_s, расположенная на несколько десятков градусов выше T_g и характерная для полимеров с поперечными связями или с достаточно выраженной кристалличностью. При T_s исчезает или значительно ослабевает зависимость v от т-ры, а кривые диссипации (механич. потери) проходят через максимум. Авторы полагают, что при T_s полностью развивается сегментальная подвижность цепочек, начинающая проявляться при T_g. Кристалличность и ковалентные поперечные связи смещают T_g и T_s в сторону более высоких т-р и обусловливают упоминавшийся максимум на кривых потерь; однако при очень высоких степенях кристалличности или вулканизации этот максимум исчезает так же, как и точки перехода T_g и T_s. Эти результаты интерпретируются на основе общепринятых представлений о структуре исследованных полимеров. С. Френкель

59732. Крутильные колебания в растянутых высокополимерах. Хельвеге Кайзер, Куфаль (Torsionsschwingungen an gedehnten Hochpolymeren. Hellwege K. H., Kaiser R., Kuphal K.), Kolloid-Z., 1958, 157, № 1, 27—37 (нем.)

С целью установления влияния вытяжки на степень кристалличности полиэтилена, тефлона, полиамидов и полиуретанов исследованы свободные крутильные колебания на растянутых и нерастянутых образцах при различных т-рах. Определены составляющие комплексного модуля кручения и логарифмич. декремент затухания. Даны ф-лы для вычисления механич. характеристик в случае кручения образцов вокруг оси, параллельной и перпендикулярной оси вытяжки. Найдено, что для полиэтилена высокого давления максимум затухания при 60°, приписываемый кристаллич. областям, исчезает и появляется максимум при 0° в случае вытяжки полимера. Последний максимум приписывается аморфной фазе. С увеличением т-ры вытяжки (от 20 до 80°) этот максимум смещается к 40°. На основании этих данных авторы заключают, что кристаллич. области при вытяжке становятся менее упорядоченными или их число уменьшается. Для других полимеров, исследованных в ограниченной температурной области, установлены только незначительные изменения максимумов, лежащих в области 10—30°. Для растянутых образцов эти максимумы сдвигаются в сторону более высоких т-р, что может быть приписано напряжениям, возникающим в ориентированных некристаллич. областях. Ю. Липатов

59733. Сравнительные диэлектрические и механические измерения пластифицированных полимеров на частоте $2 \cdot 10^6$ *гц*. Турн, Вюрстлин (Vergleichende dielektrische und mechanische Messungen bei $2 \cdot 10^6$ *Hz* an einigen weichgemachten Hochpolymeren. Thurn H., Würstlin F.), Kolloid-Z., 1958, 157, № 1, 21—27 (нем.)

На частоте $2 \cdot 10^6$ *гц* исследованы диэлектрич. и механич. потери для систем поливинилхлорид — ди-*н*-бутилфталат, поливинилацетат — ди-*н*-бутилфталат и поливинилацетат — бензилбензоат во всей области конц-ий. Полученные данные показывают, что расщепление максимума потерь на 2 максимума при высоких конц-иях (Würstlin F., Kolloid-Z., 1949, 113, 18; 1951, 120, 94) происходит также для механич. потерь, однако при других конц-иях пластификатора. Момент появления побочного максимума зависит от высоты главного максимума, полуширины максимумов обоих компонен

тов и от различия в их т-рах. Эти факторы зависят не только от структуры полимера, но и от того, диэлектрич. или механич. метод измерения потерь применяется в данном случае, поскольку в 1-м методе существенно движение полярных групп, а во 2-м — подвижность участков цепей. Таким образом, появление вторичного максимума на кривой потерь не является доказательством появления свободных молекул пластификатора, как утверждается в работе (РЖХим, 1957, 4605).

Ю. Липатов

59734. **Влияние межмолекулярного взаимодействия, поперечного сшивания и температуры на разрушение и временную зависимость прочности каучукоподобных полимеров. Бартенев Г. М., Брюханова Л. С.,** Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 2, 287—295

Для каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40; СКС-10, СКС-30; СКБ и СКБМ методом одноосного растяжения под действием статич нагрузок изучено влияние на прочность и ее временную зависимость межмолекулярного взаимодействия, поперечного сшивания и т-ры. С целью проверки ф-л Журкова $\tau = A \exp(-\alpha\sigma)$ (1) и авторов $\tau = B\sigma^{-b}$ (2), где A, B, α и b — константы, τ — время разрыва, σ — напряжение, эксперим. данные обрабатывались в полулогарифмич. и логарифмич. координатах. Из опытных данных автор показывает неприменимость ф-лы (1) и применимость ф-лы (2). Однако с ростом межмолекулярного взаимодействия, густоты сетки и наполнения временная зависимость прочности приближается к ф-ле (1). Температурно-временная зависимость прочности описывается предложенной авторами ф-лой $\tau = c\sigma^{-b} \exp(U/RT)$, где U — энергия активации разрыва, равная 13 *ккал/моль*. Проводится анализ двух стадий разрушения с шероховатой и гладкими зонами.

В. Лаврентьев

59735. **Об изменениях свойств полиэтилена высокого и низкого давления при рентгеновском облучении. Шумахер** (Über die Veränderung von HD- und ND-Polyäthylen durch Röntgenbestrahlung. Schumacher K.), Kolloid-Z., 1958, **157**, № 1, 16—27 (нем.)

Исследовано изменение свойств полиэтилена высокого (I) и низкого давления (II) под влиянием облучения рентгеновскими лучами в вакууме при дозах до 400 *мрентген* и т-рах 10—80°. Облучение проводилось в вакууме. Для облученных образцов измерены модуль эластичности в области > 135°, растворимость, диэлектрич. свойства и ИК-спектры. Определен состав газов, выделяющихся при облучении. Показано, что кол-во газов возрастает для I и II одинаково и вначале пропорционально дозе облучения, затем несколько меньше. В состав газов входят H_2 и низшие углеводороды; их доля составляет для I 6% и для II 1%. Отношение этих кол-в соответствует примерно содержанию конечных групп в I и II. При повышении т-ры кол-во газов и относительное содержание в них углеводородов возрастает. ИК-спектры показывают возникновение в процессе облучения двойных связей; образуются также поперечные связи в кол-ве 1,25 на 100 *эв* поглощенной энергии. Число поперечных связей вычислено из данных по модулю эластичности. С возрастанием дозы облучения уменьшается растворимость. Рассмотрение данных по растворимости в свете теории Чарлзби показывает, что I является полимером с более широким распределением мол. весов, чем II. Облученный полиэтилен после хранения на воздухе подвергается заметному окислению, причем кол-во карбонильных групп стремится к пределу после пребывания на воздухе в течение 500 час. II окисляется значительно быстрее I, что связывается с наличием остаточных кол-в катализатора. Термообработка облученных образцов снижает их способность к окислению. Анализ данных по ИК-спектрам показывает, что при облучении имеет место главным образом образование *транс*-двойных связей. Возможный при действии облучения разрыв цепей происходит только на концах молекул. Повышенное содержание водорода в газах объясняется на основе представлений (Frank, Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc., 1934, **130**, 120) о первичной рекомбинации, заключающейся в мгновенной рекомбинации расщепленных отрезков молекул; в результате этого разрыв цепей происходит редко, а поглощенная энергия выделяется в виде топлива; при этом возможно выделение водорода, который быстро диффундирует и удаляется из полимера.

Ю. Липатов

59736. **Влияние излучения из реактора на динамические механические свойства полиэтилена. Дили, Клайн, Сауэр, Вудуорд** (Effect of pile irradiation on the dynamic mechanical properties of polyethylene. Deeley C. W., Kline D. E., Sauer J. A., Woodward A. E.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 116, 109—120 (англ.; рез. франц., нем.)

В интервале т-р 80—550° K и диапазоне звуковых частот определены внутреннее трение Q^{-1} и резонансная частота для образцов полиэтилена, подвергнутого облучению из ядерного реактора дозами 0,25—8,6 · 10^{18} нейтрон 1 *см*² в 1 сек. Методика измерений описана ранее (РЖХим, 1957, 54851). При дозах облучения, приводящих к образованию 4% поперечных связей и более наблюдается температурный сдвиг максимумов потерь, находящихся в необлученном полиэтилене при 165, 265 и 355° K. Изменяется также зависимость динамич. модуля. Максимум потерь при 355°, связанный с плавлением кристаллов, уменьшается по величине и сдвигается в сторону низких т-р с ростом дозы облучения. Максимум при 265° также уменьшается, но сдвигается к более высоким т-рам. Максимум при 165° сначала возрастает по величине и сдвигается к более высоким т-рам, но затем по мере увеличения дозы вновь падает. Полученные результаты объясняются исходя из представлений о диффузии сегментов в аморфных областях и изменения степени кристалличности при облучении.

Ю. Липатов

59737. **Об износе тефлона при скольжении по тефлону. Флом** (Note on the wear of teflon sliding on teflon. Flom D. G.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 11, 1361—1362 (англ.)

На основании краткого изучения износа цилиндрич. и полусферич. образцов тефлона при двух скоростях скольжения (189 и 95 *см/сек*) по тефлону под нагрузкой 180 *г* определена начальная скорость износа, равная 7 · 10^{-9} *см*³/*см*, и показано, что с увеличением пути скольжения скорость износа возрастает, но не зависит от скорости скольжения.

В. Сапронов

59738. **Теория отрыва в случае клея, подчиняющегося закону Гука. Байкерман** (Theory of peeling through a Hookean solid. Bikerman J. J.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 12, 1484—1485 (англ.)

Рассчитана сила отрыва для модели, состоящей из жесткой пластины, к которой приклеена гибкая лента, нагруженная на одном конце некоторой силой F. Пространство между пластиной и лентой заполнено слоем клея, представляющего собой твердое тело, подчиняющееся закону Гука. Указанная здесь сила отрыва, а также затраченная при этом работа сравнены с предельной нагрузкой и работой разрушения склеивающего слоя при испытаниях его на растяжение. Проделанный расчет и сравнение позволяют увязать величину силы отрыва с общими механич. свойствами и геометрией склеивающего слоя.

В. Кушнер

59739. **Определение содержания силиконовых смол экстракцией пиперидином. Грантем, Хастингс** (Silicone resin content determination by piperidine extraction. Grantham R. L., Hastings A. G.), J. Polymer Sci., 1958, **27**, № 115, 560—561 (англ.)

Описан метод определения содержания силиконовых

смол в материалах с различными наполнителями (стекло, асбест и др.), основанный на экстракции горячим пиперидином в аппарате Сокслета. В. Кабанов

59740. Механо-химические превращения и синтез полимеров. Берлин А. А., Успехи химии, 1958, 27, № 1, 94—106

Обзор. Библ. 46 назв.

59741. Дилатометрический метод исследования реакции полимеризации на нестационарном участке. Бенгоу (A dilatometric method of following the non-stationary state of polymerization reactions. Bengough W. I.), Nature, 1957, 180, № 4595, 1120—1121 (англ.)

Предложен метод определения скорости фотополимеризации в начальной нестационарной области, основанный на измерении увеличения объема реакционной смеси при проведении р-ции в адиабатич. условиях. Р-ция проводится в дилатометре объемом 20 *мл*, снабженном капилляром диам. $\sim$ 0,4 *мм* и помещенном в вакуумную рубашку; адиабатич. условия в такой установке сохраняются в течение $\sim$ 30 сек. Определение положения мениска осуществляется фотографированием с помощью кинокамеры (16 кадров в секунду) через телескоп катетометра. Исследована кинетика полимеризации винилацетата при 25° (сенсибилизатор — динитрил 1,1'-азодициклогексанкарбоновой к-ты). Стационарная скорость устанавливается через $\sim$ 2 сек. после начала р-ции. Из полученных данных рассчитана величина отношения констант скоростей р-ций роста K_p и обрыва K_0: $K_p/K_0 = 2{,}9 \cdot 10^{-5}$. А. Праведников

59742. Свободно-радикальная фотополимеризация метилакрилата в водном растворе. Менон, Сантаппа (Photo-initiated free radical polymerization of methyl acrylate in aqueous solution. Menon C. Chaitanyan, Santappa M.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 11, 1267—1277 (англ.)

Исследована кинетика фотополимеризации (λ 3650 A) метилакрилата в водн. р-ре; сенсибилизаторы — ионные пары $Fe^{3+}OH^-$ и $Fe^{3+}Cl^-$. Скорость полимеризации *V* пропорциональна конц-ии мономера и корню квадратному из доли света, поглощенного сенсибилизатором в области высоких интенсивностей. Величина квантового выхода р-ции образования Fe^{2+} при увеличении конц-ии мономера стремится к некоторому предельному значению, <1. Полученные результаты рассмотрены с помощью следующей схемы: $Fe^{3+}X^- \rightleftarrows Fe^{2+}X$ (при действии света), $M + Fe^{2+}X \rightarrow Fe^{2+} + XM\cdot$, $Fe^{2+}X \rightarrow Fe^{2+} + X\cdot$, $Fe^{2+} + X\cdot \rightarrow Fe^{3+} + X^-$, $X\cdot + M \rightarrow XM\cdot$, $XM_n\cdot + M \rightarrow XM_{n+1}$ (M — мономер, X — OH или Cl). А. Праведников

59743. Метод измерения теплот полимеризации. I. Теплота полимеризации винилацетата. Бенгоу (A method of measuring the heats of polymerization. Part I. The heat of polymerization of vinyl acetate. Bengough W. I.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 54—59 (англ.)

Дилатометрически измерена скорость фотополимеризации (СФ) винилацетата под действием света Hg-лампы, сенсибилизированной добавками 0,0009 *моль/л* 1,1'-*азо-бис*-(циклогексан)-карбонитрила при 25—30°, а также скорость разогрева (СР) в центре дилатометра по ходу превращения. Поскольку в течение первых 20—30 сек. с момента включения лампы отвода теплоты, выделяющейся в процессе полимеризации, практически не происходит (РЖХим, 1955, 54858), СР в этом интервале времени, помимо теплоемкости и массы реакционной системы, зависит лишь от СФ и величины теплоты ΔH полимеризации. Сопоставлением СР и СФ получено $\Delta H = 20{,}1 \pm 1{,}0$ *ккал/моль*. Г. Королев

59744. Тетраэтилсвинец как инициатор реакций полимеризации. Марвел, Вулфорд (Lead tetraethyl as initiator for polymerization reactions. Marvel C. S., Wolford R. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 830—831 (англ.)

Полимеризация акрилонитрила (I), метилметакрилата (II), винилацетата (III) и винилхлорида (IV) в присутствии $Pb(C_2H_5)_4$ и $TiCl_4$ изучена в гептановых р-рах. Полимеризация II—IV при любых условиях протекает лишь до очень малых глубин превращения (ГП). Полимеризация I в присутствии только $TiCl_4$ не происходит, а в присутствии только $Pb(C_2H_5)_4$ протекает до ГП $\sim$ 8%; в присутствии обоих катализаторов полимеризация идет тем лучше, чем ближе состав каталитич. смеси к эквимолекулярному. Характеристич. вязкость [η] полимеров равна 0,9—5,0. Рентгенографически обнаружено, что они не обладают высококристаллич. свойствами, которые присущи полимерам, получающимся на обычных циглеровских катализаторах. Применение УФ-света вместо дневного сильно (до 60%) увеличивает ГП, хотя несколько снижает [η]. В темноте полимеризация практически не происходит. По мнению авторов, $Pb(C_2H_5)_4$ под действием света распадается с образованием свободных радикалов, которые инициируют полимеризацию даже при комнатной т-ре. Г. Королев

59745. О кинетике фотополимеризации метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила. Шлык В. Г. (Аб кінетыцы фотапалімерызацыі метылметакрылата ў прысутнасці перакісу бензаіла. Шлык В. Г.), Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1957, № 2, 59—71 (белорусск.; рез. русск.)

Исследована фотополимеризация (295—395 *мμ*) метилметакрилата (I) в массе и в р-рах C_6H_6 и $CHCl_3$ в присутствии перекиси бензоила (II) в вакууме, при 17—18,5°. Фотополимеризация I в массе идет без индукционного периода. Скорость р-ции (*V*) растет с увеличением конц-ии II, достигая предельного 4-кратного увеличения при конц-ии II, равной 0,389 *М*. Разбавление мономера несколько увеличивает *V*. Ускоряющее действие II усиливается с разбавлением мономера, однако быстрее достигается предельная скорость. Дано обсуждение полученных результатов. Выведено ур-ние для *V*, согласующееся с эксперим. данными. Р. Милютинская

59746. Сенсибилизированная красителями фотосополимеризация акрилонитрила и винилацетата. Танияма, Остер (Dye-sensitized photopolymerization of acrylonitrile-vinyl acetate copolymers. Taniyama Masakazu, Oster Gerals), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 856—859 (англ.)

В р-ре диметилформамида изучена сополимеризация акрилонитрила (I) и винилацетата (II) под действием видимого света, сенсибилизированная акрилавином (0,00625%) в присутствии восстановителя (0,04% аллилтиомочевины). Сополимер (С) подвергался анализу на содержание I и II методом ИК-спектров и при помощи хим. определений N в С. С увеличением мол. доли I в исходной смеси (M_1) скорость сополимеризации, возрастая, проходит через максимум (при $M_1 = 0{,}7$); мол. доля I в С при этом возрастает, оставаясь все время выше, чем M_1; вязкость (а следовательно, и мол. вес) и отношение интенсивностей полос поглощения в ИК-спектре, соответствующих нитрильной (4,46 μ) и карбонильной (5,75 μ) группам, тоже возрастают с увеличением M_1. При $M_1 < 0{,}3$ С растворим в ацетоне, а при $M_1 > 0{,}5$ даже не набухает в нем. Мол. вес С не превышает 20 000. Константы сополимеризации: $r_1 = 3{,}88$, $r_2 = 0{,}009$. Г. Королев

59747. Радиохимическая полимеризация при высоких интенсивностях. Шапиро, Себбан-Данон (Polymérisations radiochimiques aux intensités élevées. Chapiro Adolphe, Sebban-Danon

Jeanne), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 10, 776—779 (франц.)

Изучена зависимость скорости полимеризации (v) стирола (I), метилметакрилата (II) и акрилонитрила (III) от интенсивности облучения (I) γ- и рентгеновскими лучами ($I = 51—34\,000$ рентген / мин.) При $I < 100$ рентген / мин. v I и II линейно зависит от $I^{0,5}$, а III — от $I^{0,8}$. Для всех трех мономеров при $I > 100$ рентген / мин. рост v с увеличением I замедляется, что объяснено авторами возрастанием при высоких I скорости р-ции рекомбинации первично образующихся радикалов по сравнению со скоростью инициирования этими радикалами р-ции полимеризации (РЖХим, 1957, 23266). Отклонение от линейной зависимости между v и $I^{0,5}$ проявляется для II более отчетливо, чем для I. Это связано, по-видимому, с более высокой стационарной конц-ией первичных радикалов и меньшей реакционной способностью двойной связи у II, чем у I.

В. Кронгауз

59748. **К вопросу о полимеризации стирола в растворе. Брейтенбах, Шиндлер** (Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols in Lösung. Breitenbach J. W., Schindler A.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 810—821 (нем.)

Измерены скорости (W) и средняя степень полимеризации $\overline{P}$, а также содержание Cl в образующихся полимерах при полимеризации стирола, инициированной добавками бензоилперекиси или нитрила азо-изомасляной к-ты, при 70° в следующих р-рителях: *м*-дихлорбензол (I), *о*-хлортолуол (II), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (III) и 1,2-дихлорэтан (IV). Зависимость W от конц-ии мономера объясняется клеточным эффектом (Matheson M. S., J. Chem. Phys., 1945, **13**, 584). Константы передачи цепи равны для I 0, II $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ и IV $1{,}1 \cdot 10^{-4}$. Хлорсодержащие полимеры образуются только в случае III и IV. Отсутствие хлора в случае II находится в противоречии с тем фактом, что для II константа передачи больше нуля.

Г. Королёв

59749. **Сополимеризация различных винилиденгалогенидов. Вихтерле, Зелинка** (Kopolymerace různých vinylidenhalogenidů. Wichterle Oto, Zelinka Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 2146—2148 (чешск.)

Исследованы системы 1-хлор-1-бромэтилен (I) — 1,1-дихлорэтилен (II) и 1,1-дибромэтилен (III)—II. Состав сополимеров находили аналитич. определением галогенов с точностью ± 0,1%. Получены следующие значения констант сополимеризации: для I—II $r_1 = 2{,}38 \pm 0{,}06$, $r_2 = 0{,}83 \pm 0{,}08$, для III—II $r_1 = 1{,}90 \pm 0{,}11$, $r_2 = 1{,}04 \pm 0{,}10$. Мономеры хранили для предотвращения самопроизвольной полимеризации в 50%-ных спирт. р-рах.

K. Setínek

59750. **О сополимеризации дивинила с винилформиатом. Ушаков С. Н., Иванов С. С.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 12, 1465—1471

Исследована совместная полимеризация дивинила (I) с винилформиатом (II) в присутствии различных инициирующих систем. В присутствии перекиси бензоила (120°) максим. скорость сополимеризации наблюдалась при соотношении I : II = 4 : 1; при соотношении I : II = 1 : 4 сополимеризация не наблюдалась вовсе. Полученный полимер представляет собой белую эластичную массу с желтоватым оттенком, хорошо растворим в эфире и не растворим в ацетоне; в хлороформе этот полимер набухает. Более эффективной оказалась система, состоящая из диоксималеиновой к-ты (или ее диэтилового эфира), гидроперекиси изопропилбензола и нафтената Fe; в этом случае сополимеризация протекает с заметной скоростью уже при 65°. При замене нафтената Fe на стеарат выход полимера увеличивается в ~ 5 раз. Из состава полученных полимеров рассчитаны константы совместной полимеризации $r_1 = 5{,}0$ и $r_2 = 0{,}2$. Вулканизаты, полученные на основе омыленного сополимера (I : II = 2 : 1 и 4 : 1), имеют более низкую т-ру стеклования (—80°), чем вулканизаты на основе НК и повышенную бензостойкость; прочность на разрыв незагруженных вулканизатов 135—146 *кг/см²*, относительное удлинение 265—270%, остаточное удлинение 12%.

А. Праведников

59751. **Совместная полимеризация хлористого винила с эфирами акриловой кислоты. Ткаченко Г. В., Ступень Л. В., Кофман Л. П., Фролова Л. З.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 12, 2676—2681 (рез. англ.)

Сополимеризация C_2H_3Cl с метилакрилатом ($\alpha = 0{,}06$, $\beta = 4{,}4$), *н*-бутилакрилатом ($\alpha = 0{,}07$, $\beta = 4{,}4$), а также с *н*-октилакрилатом ($\alpha = 0{,}12$, $\beta = 4{,}8$) в массе и в эмульсии (эмульгатор — фотожелатина) в стеклянных ампулах и в 4-литровом стальном автоклаве изучена при 45° в атмосфере N_2 в присутствии инициатора (динитрила азоизомасляной к-ты); цифры в скобках — отношение констант скоростей взаимодействия хлорвинильного (α) и акрилатного (β) радикалов со своим и чужим мономером. Константы α и β определены приближенным методом (Гиндин Л. М. и др., Ж. физ. химии, 1947, **21**, 1269). Скорость сополимеризации, а также характеристич. вязкость образующихся продуктов увеличиваются при повышении содержания акрилата. Рассчитано распределение звеньев в макроцепи сополимера.

Г. Королев

59752. **Температурная зависимость констант совместной полимеризации. Джоши, Капур** (The temperature dependence of monomer reactivity ratios in copolymerization. Joshi R. M., Kapur S. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 9, B379—B384 (англ.)

Проведена совместная полимеризация метилметакрилата (I) с акрилонитрилом (II) и метилакрилата (III) с аллилхлоридом (IV) при 30—120° (инициатор — перекись бензоила) и определен состав образующихся полимеров. Для расчета констант совместной полимеризации r_1 и r_2 применен статистич. метод (РЖХим, 1956, 1017; 1957, 8300). Описанным методом рассчитаны значения r_1 (первая цифра) и r_2 для систем I—II при 40° 1,351; 0,100; 60° 1,190; 0,173; 80° 1,224; 0,150; 100° 1,186; 0,160 и для системы III—IV при 30° 9,100; —0,020; 60° 8,450; 0,054; 90° 6,460; 0,040; 120° 5,450; 0,071. Из полученных данных найдены значения $\Delta H_{11} - \Delta H_{12}$ (*ккал/моль*) (первая цифра) и $\Delta S_{11} - \Delta S_{12}$ (энтр. ед.): система I—II для r_1 —0,40, —0,37 и для r_2 +1,90, +1,66; система III—IV для r_1 —1,39, +0,15 и для r_2 +1,09, —2,85.

А. Праведников

59753. **Исследование совместной полимеризации. Джоши, Капур** (Studies in copolymerization. Joshi R. M., Kapur S. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 10, B441—B444 (англ.)

Определены значения констант совместной полимеризации r_1 (первая цифра) и r_2 при 60° для систем, составленных из указанных ниже мономеров (индекс 1) и аллилхлорида (индекс 2): стирол 36,8; 0,029, метилметакрилат 48,10; 0,048, этилметакрилат 57,90; 0,082, *н*-пропилметакрилат 52,00; 0,067, *н*-бутилметакрилат 46,30; 0,058, изобутилметакрилат 45,50; 0,047, 2-этоксиэтилметакрилат 35,60; 0,033, бензилметакрилат 58,70; 0,016, метилакрилат 8,45; 0,054, этилакрилат 7,73; 0,084, *н*-пропилакрилат 7,56; 0,091, *н*-бутилакрилат 5,83; 0,100, 2-этоксиэтилакрилат 8,85; 0,016, бензилакрилат 9,90; 0,058, винилформиат 0,57; 0,780, винилацетат 0,34; 0,750, винилпропионат 0,62; 0,680, винил-*н*-бутират 0,31; 1,150, винил-*н*-валерат 0,59; 1,620, винил-2-этилгексоат 0,71; 1,520, винилбензоат 0,46; 0,880. Рассчитаны также значения Q и e для исследованных мономеров.

А. Праведников

59754. **Исследование эмульсионной полимеризации винилхлорида (предварительное испытание эмульга-**

торов). **Сообщение 2. Ле Кён Гу, Сим До Хён,** Хвахак ка хвахак коноп, Химия и хим. пром., 1957, 1, № 1, 15—17 (кор.)

Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 60771

59755. Реакции свободных радикалов в растворах. XI. Механизм ингибирующего действия хинонов на процесс термической полимеризации стирола. Долгоплоск Б. А., Короткина Д. Ш., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2546—2553

Исследована кинетика термич. полимеризации стирола (I) в массе и в р-ре толуола в присутствии бензохинона (II), нафтохинона (III) и антрахинона (IV) при 80, 100 и 120°. Показано, что II и III вызывают длительные индукционные периоды, во время которых наблюдается образование гидрохинона (35—37% от взятого II); IV лишен ингибирующего действия. Из данных о длительности индукционных периодов при различных т-рах в присутствии II рассчитана энергия активации р-ции инициирования 22,5 *ккал/моль*. Полная энергия активации р-ции полимеризации, рассчитанная из кинетич. данных, 22,6 *ккал/моль*. Из продуктов р-ции I с 7—10% II выделены 2 соединения, представляющие собой продукт взаимодействия первичного бирадикала, состоящего из двух молекул I, с II. Эти соединения являются ингибиторами полимеризации. Образование во время индукционного периода значительных кол-в гидрохинона авторы объясняют протеканием р-ции диспропорционирования между продуктами взаимодействия хинона с I. II и III снижают мол. веса полимера, образующегося после индукционного периода, что, по-видимому, связано с присутствием в системе продуктов взаимодействия этих соединений со стирольными радикалами; IV на мол. веса полимера не влияет. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 23697.

А. Праведников

59756. Получение полимеров и сополимеров винилпиримидинов и триазинов. Овербергер, Микелотти (The preparation of polymers and copolymers from vinylpyrimidines and triazines. Overberger C. G., Michelotti Francis W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 988—991 (англ.)

Для получения колич. данных о положительном характере двойных связей в α-положении производных пиримидина и триазина синтезирован мономер 4,6-диамино-2-винил-*s*-триазин (I) и изучена его полимеризация и сополимеризация с метилвинилкетоном. I получался при взаимодействии бигуанидсульфата с хлористым акрилом в присутствии NaOH. Полимеризация проводилась в атмосфере N_2 с применением персульфата K. Полимер не растворяется ни в одном р-рителе, кроме разб. минер. к-т. Полимеризация 4-винилпиримидина под влиянием динитрила азоизомасляной к-ты приводит к получению растворимых в воде полимеров. Проведена сополимеризация указанных соединений, а также 2-NN-диметиламино-4-винилпиримидина, и определены относительные реакционные способности мономеров. Сравнение полученных результатов с данными для винилпиридина показывает, что введение второго атома N в кольцо усиливает положительный характер двойной связи. Ни одно из полученных соединений не обнаружило биологич. активности.

Н. Мотовилова

59757. Полимеризация этилена в присутствии трибутилбора. Колесников Г. С., Соболева Т. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 663

Описана полимеризация этилена (I) в присутствии трибутилбора в толуоле (II), протекающая только при повышенном давлении не ниже 100 *ат* (при комнатной т-ре) и приводящая к образованию высококристаллич. полиэтилена (III). Выход III значительно увеличивается, если содержимое автоклава после понижения давления (всегда до 50 *ат*) нагревать 2 часа при 50° или несколько раз повышать давление в автоклаве до 100 *ат* повторным введением I. Замена II равным объемом бензина «калоша» дает увеличение выхода вдвое.

Е. Кронгауз

59758. Кинетика полимеризации пропилена на гетерогенных катализаторах с высокой стереоспецифичностью. Часть III. Процессы обрыва цепей, зависящие от концентрации катализатора. Натта, Паскуон, Джакетти (Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità. Nota III. Processi di rottura delle catene dipendenti dalla concentrazione del catalizzatore. Natta G., Pasquon I., Giachetti E.), Chimica e industria, 1958, 40, № 2, 97—103 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовано влияние конц-ии триэтилалюминия (I), $TiCl_3$ в *н*-гептане (II) и времени полимеризации на мол. вес получаемого полимера. При различных т-рах (30—70°) и различных парц. давлениях пропилена (450—1450 *мм* рт. ст.) мол. вес полимера в интервале от 20 мин. до 30 час. не зависит от времени р-ции, т. е. скорость роста цепей в этих условиях велика и их рост заканчивается в течение начального периода р-ции. Мол. вес. полимера уменьшается с ростом конц-ии в системе и в интервале $1{,}4 \cdot 10^{-2}$—$14{,}75 \cdot 10^{-2}$ моля I на 1 *л* II обратная величина вязкости полимера является линейной функцией от $[I]^{1/2}$, что объясняется его участием в р-ции обрыва цепей. Мол. вес полимера уменьшается также при увеличении содержания $TiCl_3$ в системе в интервале конц-ий 0,3—9,05 *г* $TiCl_3$ на 1 *л* II, что объясняется участием $TiCl_3$ в образовании комплексов с I, влияющих на р-цию переноса цепей. В опытах применялась фиолетовая модификация $TiCl_3$, полученная восстановлением $TiCl_4$ водородом при высокой т-ре с последующим измельчением и промывкой II. Как измельчение, так и промывка влияют на мол. вес полимеров. Получен в основном кристаллич. полимер, не растворимый в II. Кол-во аморфного полимера не превышает 10%. Рассматривается возможный механизм обрыва цепи под воздействием I, оценивается соотношение между различными процессами обрыва цепей, кинетически равноценными р-циями переноса цепи и указывается на доминирующую роль р-ции обрыва, протекающей под влиянием других факторов, не зависящих от присутствия катализаторов. Часть II см. РЖХим, 1958, 45521.

В. Щекин

59759. Комплексы дихлорида *бис*-(циклопентадиенил)-титана и алкил-алюминия как катализаторы полимеризации этилена. Бреслоу, Ньюбург (*Bis*-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride-alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene. Breslow David S., Newburg Norman R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 5072—5073 (англ.)

Свежеприготовленная смесь дихлорида *бис*-(циклопентадиенила)-титана (I) с $(C_2H_5)_3AlCl$ (II) является высокоактивным катализатором полимеризации этилена (III) только в том случае, если III содержит O_2. Так, III, содержащий 0,003 мол. % O_2, пропускали в толуольный р-р, содержащий 5 *ммол/л* I и 10 *ммол/л* II при 15—20°, при этом образовалось 13 *г/час* полиэтилена (IV). Из III, содержащего 0,25 мол. % O_2, при тех же условиях образуется 172 *г/час* IV. IV имеет менее разветвленную структуру, чем IV, полученный с катализатором Циглера (содержание CH_3-группы 0,05% против 0,9%), и обладает более высокой т-рой плавления (137° против 132°).

Е. Родионова

59760. Сополимеризация ε-капролактама с 2-винилпиридином или 2-метил-, 6-винилпиридином в массе и в растворе. Томашевский, Хщонович (Kopolimeryzacja ε-kaprolaktamu z 2-winylopirydyną lub 2-metylo, 6-winylopirydyną w bloku i rozpuszczalniku. Tomaszewski Jerzy, Chrzczonowicz

Stanisław), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 18, 57—60 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны условия сополимеризации ε-капролактама с 2-винилпиридином или с 2-метил-, 6-винилпиридином в массе и в кипящем ксилоле. Определена т-ра размягчения полученных сополимеров и растворимость их в р-рах H_2SO_4 разной конц-ии. Резюме авторов

59761. **Полимерные кремнийорганические соединения. VI. Кинетика конденсации алкенилсиланолов.** Гусман, Орбисо (Polimeros organosilicicos. VI. Cinética de la condensación de alquenilsilanoles. Guzmán G. M., Orbiso J. L.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 11, 685—695. Discus., 695—696 (исп.; рез. англ.)

Исследована конденсация диаллил- (I) и дивинилсиландиолов (II) при 30, 40 и 50° в отсутствие р-рителей и катализаторов. Равновесие р-ции определяется ур-нием $K = k_1 / k_2 = [E_0 - (E_t)_e]^2 / [2(E_t)_e - E_0]^2$, где E_0 — конц-ия групп SiOH при $t = 0$ и $(E_t)_e$ — конц-ия H_2O, соответствующая равновесной (конц-ия H_2O равна конц-ии образующихся SiOSi связей). Значение K при 30, 40 и 50° равно соответственно для **I** 2,46, 7,75 и 161 и для **II** 8,60, 101 и ∞, т. е. полное исчезновение групп SiOH в реакционной смеси вследствие образования циклич. соединений. Скорость р-ции выражается ур-нием $k_1 = \{[E_0 - (E_t)_e] / 2t E_0 (E_t)_e\} \ln [\{(E_0 - E_t) \times [2(E_t)_e - E_0] + E_0 [E_0 - (E_t)_e]\} / E_0 [E_t - (E_t)_e] = ax / (t_0 + t')$, где E_t — конц-ия SiOH + H_2O в момент времени $t = t_0 + t'$, t_0 — интервал времени, протекший от момента смешения до 1-го замера, и t' — время, отсчитываемое от t_0. Экспериментально подтверждено наличие линейной зависимости x от t', требуемой указанным ур-нием, т. е. р-ция протекает по 2-му порядку. $k_1 \cdot 10^4$ для **I** равны (в л моль$^{-1}$ мин$^{-1}$) 1,4, 1,75, 1,95; для **II** 1,69, 1,95, 2,58 при 30, 40 и 50° соответственно, $k_2 \cdot 10^4$ для **I** 0,57, 0,23, 0,012, для **II** 0,20, 0,019 при тех же т-рах. Степень полимеризации (СП) предлагается оценивать по зависимости: СП-1 / $(1 - p)$, где $p = (N_0 - N) / N_0$, N_0 — число функциональных групп при $t = 0$ и N — их число моменту t; связь между k_1 и p дается ур-нием $Q / k_1 t = (Q - 1) / p - {}^1/_2 Q$, где $Q = E_0 / (E_t)_e$; линейная зависимость между $1 / p$ и $1 / t$, требуемая этим ур-нием, подтверждена на опыте. СП для **I** равна 4,16; 6,66 и 25 и для **II** 6,90, 21,3 и ∞ при 30, 40 и 50° соответственно. Последний результат является следствием одновременно протекающей р-ции циклизации, при наличии которой оценка СП по ее зависимости от p приводит к завышенным результатам. Аналитич. определения проводились с реактивом К. Фишера. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 31302.

В. Щекин

59762. **Определение полиэтиловых эфиров в сополимерах метилметакрилата.** **Хаслам, Гамильтон, Джефс** (The determination of polyethyl esters in methyl methacrylate copolymers. Haslam J., Hamilton J. B., Jeffs A. R.), Analyst, 1958, **83**, № 983, 66—71 (англ.)

Метод определения полиэтилакрилата в сополимерах метилметакрилата, основанный на превращении алкоксигрупп в соответствующие йодиды, определении их общего кол-ва и разделении йодистого метила и йодистого этила хроматографич. методом.

Н. Мотовилова

59763. **О составе отвержденных полиэфирных смол.** **Функе, Хаман** (Über die Zusammensetzung gehärteter Polyesterharze. Funke W., Hamann K.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 2, 53 (нем.)

Изучались отвержденные под влиянием перекиси бензоила и диметиланилина непредельные полиэфиры из фумаровой к-ты, адипиновой к-ты и бутандиола-1,4, смешанные с различными кол-вами стирола. При гидролизе полученных продуктов по сложноэфирным связям при обработке р-ром КОН в бензиловом спирте получаются растворимые полимеры, состоящие из звеньев стирола и фумаровой к-ты. Установлена линейная зависимость между мол. составом полиэфирных смол и продуктов гидролиза. Выход полимеризованного стирола не зависит от состава исходного полиэфира и составляет ~94 мол.%; выход звеньев фумаровой к-ты возрастает с увеличением содержания стирола в смоле; звенья фумаровой к-ты не полимеризуются между собой в условиях отверждения. Показано, что в исследованном интервале смол при отверждении не образуется заметных кол-в свободного полистирола.

Н. Мотовилова

59764. **Изучение реакции отверждения феноло-новолаковых смол. III. Влияние влажности на реакцию отверждения.** **Йокояма** (Yokoyama Ryoji), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 150, 541—543 (японск.; рез. англ.)

С повышением влажности увеличивается скорость р-ции отверждения фенол-новолаковой смолы. Влияние влаги на скорость р-ции увеличивается, если в реакционной среде имеется несвязанный фенол. Часть II см. РЖХим, 1958, 52555. Резюме автора

59765. **Полимеры основных карбоновокислых солей бериллия.** **Марвел, Мартин** (Polymeric basic beryllium carboxylates. Marvel C. S., Martin Michael M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 3, 619—622 (англ.)

Изучалась возможность получения полимеров, содержащих структуру $Be_4O(RCO_2)_6$ (I) в качестве звена основной цепи и в качестве замещающей группы в полиметиленовой цепи. Для получения линейного конденсационного полимера необходимо заменить одноосновные карбоксильные группы карбоксильными группами двухосновных кислот $n Be_4O(RCO_2)_6 +$

$$+ n XOC{-}R'{-}COX \rightarrow \begin{pmatrix} Be_4O \\ (RCO_2)_4 \end{pmatrix} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\!\!>\! CR'C \!<\!\! \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} + 2n RCOX.$$

Исходными в-вами служили основные соли: ацетат, пропионат и бензоат бериллия, с одной стороны, и хлорангидриды адипиновой, себациновой, β-этиладипиновой, терефталевой и изофталевой к-т, с другой. Конденсацию эквимолекулярных кол-в этих соединений проводили в углеводородном р-рителе (бензол, толуол или ксилол); полимеры коагулировали петр. эфиром. Все полученные полимеры могут быть превращены в порошок; пластифицированные небольшим кол-вом р-рителя, они обнаруживают ограниченную эластичность. Определение вязкости указывает на низкую степень полимеризации. Полимеры отличаются высокой термостойкостью (> 400°). Уже при комнатной т-ре наблюдается диспропорционирование линейного полимера в мономерную основную соль Be и структурированный полимер. Потеря растворимости происходит особенно легко при наличии алифатич. групп и несколько медленнее для ароматич. к-т; под вакуумом удавалось возгонкой выделить **I**. Получены полимеры **I** (в присутствии перекиси бензоила), содержащие акрилатные группы. Полимеры — нерастворимые белые порошки, разлагающиеся при 200°. Ввиду большой токсичности соединений Be необходимо соблюдать меры предосторожности. Н. Мотовилова

59766. **Привитая полимеризация акрилонитрила на полиэтилакрилате.** **Сумитомо, Хатихама** (Sumitomo Hiroshi, Hachihama Yoshikazu), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 150, 556—560 (японск.; рез. англ.)

Акрилонитрил полимеризовали в присутствии фракционированного полиэтилакрилата в р-ре диметилформ-

амида (I) с перекисью бензоила в качестве инициатора. Привитый (или блочный) сополимер отделялся от гомополимеров высаживанием с помощью CH_3OH из р-ра в I. Измерялась вязкость полимеров, их хим. состав, осмотич. давление, ИК-спектры. Исследование рентгеновских спектров показывает, что кристалличность привитых (или блочных) сополимеров ниже, чем полиакрилонитрила или сополимера этилакрилат-акрилонитрил, не подвергавшихся температурной обработке, и почти такая же, как у этих полимеров после температурной обработки и вытяжки. Резюме авторов

59767. **Сшивание поливинилхлорида под действием ультрафиолетового света. Собуэ, Табата, Тадзима** (Crosslinking of polyvinyl chloride by ultraviolet irradiation. Sobue Hiroshi, Tabata Yoneho, Tajima Yoshio), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115. 596—597 (англ.)

При облучении пленки из поливинилхлорида УФ-светом (λ 254 *mμ*) на поверхности пленки образуется гель, кол-во которого возрастает в ходе облучения. Повышение т-ры образца при облучении увеличивает кол-во образующегося геля. При облучении при таких же условиях мелкораздробленного поливинилхлорида образование геля не наблюдается. А. Праведников

59768. **Действие ионизирующих излучений на органические высокополимеры. Хейбур** (Het effect van energierijke straling op organische polymeren. Heijboer J.), Ingenieur (Nederl.), 1958, 70, № 2, 01—07 (гол.; рез. англ.)

Обзор.

59769. **Сшивание полиэтиленов двух различных плотностей под действием электронов. Эпштейн** (Electron crosslinking of polyethylenes of two different densities. Epstein Lawrence M.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 399—401 (англ.)

Из данных о равновесном удлинении образцов при постоянной нагрузке (т-ра испытания 150°) рассчитаны степени сшитости полиэтиленов высокой и низкой плотности, облученных быстрыми электронами (2 *Мэв*), и показано, что степень сшитости в обоих случаях одинакова. А. Праведников

59770. **Полимеры и взаимодействие групп. VII. Интрамолекулярное ацилирование сополимеров стирола и производных акриловой кислоты как путь к получению поли-2,4-метилентетралона. Тесье, Сметс** (Polymers and group interactions. VI. Intramolecular acylations on copolymers of styrene and acrylic acid derivatives, a route to poly-2,4-methylenetetralone. Teyssié Ph., Smets G.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 441—457 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучалась р-ция циклизации, аналогичная образованию метилениндановых колец (часть V, РЖХим, 1957, 77290), применительно к сополимерам стирола с (мет) акриловой к-той, хлористым акроилом и (мет) акриловыми эфирами. Р-ция циклизации проводилась в атмосфере N_2 путем добавления к р-ру полимера $AlCl_3$ в нитробензоле или р-ра полифосфорной к-ты в уксусной к-те. Р-ция прерывалась выливанием смеси в метанол или воду. При циклизации под влиянием $AlCl_3$ получаются производные тетралона с хорошим выходом с одновременным образованием трициклич. соединений типа гексагидрофеналендиона и значительным расщеплением полимерных цепей. В присутствии катализаторов типа $ZnCl_2$ полифосфорной к-ты или $POCl_3$ происходит циклодегидратация полимеров, причем наблюдается некоторое различие в поведении сополимеров акриловой и метакриловой к-т. Для исследования продуктов р-ции применялись хим. и спектроскопич. методами, а также определение мол. веса.

Н. Мотовилова

59771. **Абсорбционные соединения полиэтиленгликоля с мочевиной. Парро, Колер** (Combinaisons d'insertion du polyoxyéthylèneglycol dans l'urée. Parrod Jacques, Kohler André), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 7, 1046—1047 (франц.)

В более ранних работах изучалось взаимодействие мочевины с некоторыми соединениями, мол. вес которых не превышал 1000. Исследована абсорбция полиэтиленгликолей $HO—(CH_2—CH_2—O)_n—H$ с мол. в. 2850, 18 100 мочевиной в бензоле до полного насыщения. При мол. весе исходного соединения 8100 на 100 *г* мочевины содержится 35 *г* макромолекулярного соединения. Полученный продукт плавится при 139° (вместо 132,7° и 54 для исходных соединений) и отличается исключительной стабильностью в бензоле. Этот продукт принимается за определенное хим. соединение, хотя ИК-спектр и не отличается от спектра смеси обоих в-в. Н. Мотовилова

59772. **Реакции фосфорной кислоты с поливинилацеталями. Барнс** (Reactions of phosphoric acid with polyvinyl acetals. Barnes Roderick A.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 285—294 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучались изменения, происходящие при хранении р-ров поливинилацеталей в спиртах, содержащих фосфорную к-ту и дисперсию ингибитора коррозии и применяемых в качестве защитных покрытий. Проводились опыты гидролиза поливинилбутираля, -пропионаля, -ацеталя и -формаля при нагревании в 95%-ном этаноле, содержащем 85% фосфорной к-ты, в течение различных периодов времени. Для изучения происходящей р-ции использовались 3 метода: весовое определение образовавшегося альдегида в виде динитрофенилгидразона, обработка р-ра альдегида реактивом Толленса и титрование неизрасходованного серебра, определение альдегида, еще связанного в полимере. Изучена р-ция этерификации фосфорной к-ты гидроксильными группами полимера; для установления наличия истинной связи между полимером и к-той (а не адсорбции) применялись методы ИК-спектроскопии и измерения вязкости. Кол-во свободного альдегида в данном р-ре определяется двумя равновесными р-циями — гидролиз циклич. полимера и р-ция альдегида с этанолом. Автор приходит к выводу, что соединение альдегида с полимером происходит со значительно большей скоростью, чем р-ция с этанолом.

Н. Мотовилова

59773. **Исследование термической деградации полимеров. Оути** (Ouchi Shigeo), Осака когё гидзюцу сикэнсё хококу, Rept Osaka Industr. Res. Inst., 1957, № 309(6), 136 pp. ill.) (японск.; рез. англ.)

Обзор. работ автора. Р. М.

59774. **Теория деградации полидисперсных полимеров, инициированной на концах цепи. Гордон** (Theory of chain-end activated degradation of heterodisperse polymers. Gordon Manfred), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 12, 1662—1675 (англ.)

Дан математич. анализ теории деградации полидисперсных полимеров, инициированной на концах цепей. В основу теоретич. схемы положены предположения об экспоненциальном характере распределения полимерных молекул по мол. весам, о сохранении этого распределения в течение всего процесса деструкции, о существовании в системе стационарного состояния как относительно конц-ии низкомолекулярных радикалов, так и относительно конц-ии высокомолекулярных и, наконец, о протекании процессов обрыва цепи и по 1-му и по 2-му порядкам. А. Праведников

59775. **Деструкция полиметилметакрилата в растворе под действием ультра-фиолетового света. Мёниг** (Der Abbau von Polymethacrylsäuremethylester in Lösung durch UV-Strahlen. Mönig H.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 1, 12 (нем.)

Исследована деструкция полиметилметакрилата (I) в р-ре C_6H_6, диоксана и $CHCl_3$ под действием УФ-света ($\lambda < 295$ *мμ*). Максим. скорость деструкции наблюдается при облучении в р-ре $CHCl_3$, минимальная — в р-ре C_6H_6, что, по мнению авторов, связано с различной фотохим. стабильностью р-рителей. Продувка N_2 р-ра I в C_6H_6 уменьшает, а добавка перекиси бензоила увеличивает скорость деструкции полимера. Аналогичная обработка р-ров I в диоксане приводит к обратным результатам.

А. Праведников

59776. **Исследование термического распада поливинилового спирта с помощью масс-спектрометра. Футама, Танака, Дзиннай** (Futama Hideo, Tanaka Hidejiro, Jinnai Jiroku), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 150, 528—532 (японск.; рез. англ.)

С помощью масс-спектрометра исследован термич. распад поливинилового спирта в вакууме и в атмосфере O_2 при 80—335°.

Из резюме авторов

59777. **Исследование омыления поливинилацетата (омыление поливинилацетата серной кислотой) 3. Ли Сын Ги, Кан Хак Мин,** Хвахак ка хвахак конон, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, № 2, 67—71 (кор.)

Оптимальные условия для омыления: конц-ия поливинилацетата 23—25%, 1 *мл* конц. H_2SO_4 на 10 *г* поливинилацетата. Р-ция проводится при кипении в течение 4—5 час. в р-ре метанола, содержащем до 50% сложных эфиров; допускаемое содержание воды 5%. Предыдущая часть см. РЖХим, 1958, 45522.

Ли Мен Юн

59778. **Гидролиз полиакрилатов в щелочной среде. Купер** (Alkaline hydrolysis of polyacrylates. Cooper W.), Chemistry and Industry, 1958, № 9, 263—264 (англ.)

Отмечено различие в скорости гидролиза (СГ) под влиянием р-ра KOH для полиэтилакрилата (I) и сополимера (70 : 30) дивинила с этилакрилатом (II). Гидролиз I протекает со значительно большей начальной скоростью, чем гидролиз **II**; скорость зависит от степени гидролиза и конц-ии. Исследовано влияние воды, изооктана и изопропанола на СГ, которая определяется взаимодействием соседних звеньев цепи. При наличии сложноэфирных и ионизированных карбоксильных групп СГ значительно возрастает; при больших конц-иях воды СГ I и II становятся одинаковыми.

Н. Мотовилова

59779. **О строении искусственных смол. Цигёйнер, Эльбель** (Über die Struktur der künstlichen Harze. Zigeuner G., Elbel K.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 622—630 (нем.)

Наличие в продуктах затвердевания (ПЗ) оксиметилфенолов (ОФ) эфирных группировок —CH_2OCH_2—, подтверждено расщеплением ПЗ под действием $POCl_3$ и 2,4-ксиленола (I) или *n*-крезола (II). При р-ции $POCl_3$ и I с ОФ и их ПЗ получены одни и те же производные дифенилметана (ПД). При расщеплении технич. ПЗ лучшие результаты дает применение II. Опыты по расщеплению ОФ и их ПЗ нагреванием с *n*-толуидином (III) показывают, что смолы, полученные конденсацией фенола с CH_2O или уротропином, более устойчивы, чем смолы из ОФ. 0,5 *г* *o*-$HOC_6H_4CH_2OH$ (IV), 8 *г* I и 2 *г* $POCl_3$ нагревают 1 час при 50°, разлагают водой и отгоняют I с паром; получают 2,2′-диокси-3,5-диметилдифенилметан (V), выход 65%, т. пл. 137° (из бзл.); диацетат, т. пл. 66° (из петр. эф.). Аналогично проводят р-ции других ОФ и их ПЗ с $POCl_3$ и I (перечисляются ОФ или ПЗ, получаемое ПД, выход в %, т. пл. и т. пл. ацетата в °С): ди-*o*-оксифенилметиловый эфир (VI), V, 50, —, —; *n*-$HOC_6H_4CH_2OH$, 2,4′-диокси-3,5-диметилдифенилметан (VII), 45, 128 (из водн. сп.), —; ди-*n*-оксифенилметиловый эфир, **VII**, 41, —, —; 2,6-ди-(оксиметил)-4-хлорфенол (**VIII**), 2,6-*бис*-(2′-окси-3′,5′-диметилбензил)-4-хлорфенол (**IX**), 52, 170 (из CCl_4), 150; ПЗ **VIII** (из **VIII** 15 мин., 160°), **IX**, 38, —, —; 2,4-ди-(оксиметил)-3-хлорфенол (X), 2,4-*бис*-(2′-окси-3′,5′-диметилбензил)-6-хлорфенол (**XI**), —, 151 (из водн. сп.), —; ПЗ **X** (из **X** 15 мин., 130°), **XI** —, —, —; 2,6-ди-(оксиметил)-фенол (**XII**) (1 час при 20°, 2 часа при 30°), 2,6-*бис*-(2′-окси-3′,5′-диметилбензил)-фенол (**XIII**), 22,162 (из бзл.-циклогексана), 135; ПЗ **XII** (из **XII** 17 мин., 110—114°), **XIII**, 17, —, —; 2,4-ди-(оксиметил)-фенол (**XIV**), 2,4-*бис*-(2′-окси-3′,5′-диметилбензил)-фенол, **XV**, 34, 142 (из бзл.-циклогексана), 91; ПЗ **XIV** (из **XIV** 30 мин., 110°), **XV**, 25, —, —; 2,4,6-три-(оксиметил)-фенол (**XVI**), 2,4,6-*трис*-(2′-окси-3′,5′-диметилбензил)-фенол (**XVII**), 59, 186 (из CH_3OH), 133; ПЗ **XVI** (из **XVI** 15 мин., 110°), **XVII**, 63, —, —; 4,4′-диокси-3,3′,5,5′-тетра-(оксиметил)-дифенилметан (**XVIII**), 4,4′-диокси-3,3′,5,5′-тетра-(2″-окси-3″,5″-диметилбензил)-дифенилметан (**XIX**), —, 197 (из CH_3OH), 180; ПЗ **XVIII** (из **XVIII** 45 мин., 145—150°), **XIX**, 65, —, —. Нагревают 0,5 *г* **IV** и 2 *г* **III** 2 часа при 140°, отгоняют **III** с паром в вакууме и выделяют 2-*n*-толуидинометилфенол, т. пл. 116° (из циклогексана). **VI** не реагирует в тех же условиях с **III**; при кипячении наступает разложение. 1 *г* **XII** и 3 *г* **III** нагревают 1 час при 160°; получают 2,6-*бис*-(*n*-толуидинометил)-фенол (**XX**) с выходом 34%, т. пл. 109° (из CH_3OH). При нагревании (1 час, 160°) ПЗ **XII** с **III** не удается выделить **XX**.

П. Аронович

59780. **Взаимодействие некоторых кремнийорганических соединений с нитратами целлюлозы. Крешков А. П., Гурецкий И. Я., Андреев П. А.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 187—193

Изучено взаимодействие алкокси- и алкилалкоксисиланов (АС) с нитроцеллюлозой (НЦ), содержащей 11,89—12,39% N в гомог. и гетерог. условиях. Исследованы ИК-спектры и теплоты набухания продуктов взаимодействия, содержащих 0,15—0,7% Si. Введение в р-цию хлорпроизводных АС увеличивает содержание Si. Показано, что в процессе указанного взаимодействия происходит уменьшение содержания гидроксильных групп (ГГ) и выделение спирта, соответствующего исходному АС. При проведении р-ции без р-рителя при 110—155° наблюдалось выделение окислов азота. Сделано заключение, что взаимодействие АС с НЦ протекает за счет свободных ГГ, а также за счет переэтерификации нитратных групп с образованием трехмерной структуры путем сшивания макромолекул НЦ атомами Si через кислород. Полученные продукты обладают высокой гидрофобностью, повышенной термо- и кислотоустойчивостью и высокими электроизоляционными свойствами.

Н. Леншина

59781. **О радикальном механизме термического распада целлюлозы и образования левоглюкозана. Пахомов А. М.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1497—1499

В противоположность представлению о механизме образование левоглюкозана (I) при термич. распаде (ТР) целлюлозы (II) через стадию глюкозы высказано предположение о радикальном механизме ТР II в вакууме по глюкозидным связям 1, 4, причем образующиеся большие радикалы далее распадаются на бирадикалы А и Б.

CH_2 OHCHĊH CHOHCHOHCH (Ȯ) O A

CH_2OHCHCH (Ȯ) CHOHCHOHĊHO Б.

Для образования I из А следует допустить перемещение OH-группы от $C_{(6)}$ к $C_{(4)}$, а для образования I из

Б надо допустить насыщение свободной валентности кислорода при С(4) водородом и замыкание кислородного мостика в положении 1—6 не должно затрудняться стерич. факторами. Н. Леншина

59782 Д. **Исследование динамических вязко-упругих свойств некоторых полимеров методом составного пьезоэлектрического вибратора. Соловьев В. А.** Автореф. дис. канд. физ.-матем. н., ЛГУ, Л., 1958

59783 Д. **Взаимодействие некоторых кремнийорганических соединений с нитратами целлюлозы. Андреев П. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958

59784 Д. **Изучение реакции образования смешанных полиамидов. Харитонов В. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. ин-т искусств. волокна, Ин-т элементоорган. соединений АН СССР, Москва-Клин, 1957

См. также разделы *Синтетические полимеры. Пластмассы. Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия; Каучук натуральный и синтетический. Резина. Искусственные и синтетические волокна. Целлюлоза и ее производные. Бумага и кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 56459, 56480, 58832, 59615. Кинетика и механизм полимеризации 56808—56810, 59383, 59663. Синтез высокомол. в-в 58303, 58312, 58372, 58550

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдуллаев Г. Б. 56549
Абрамов В. С. 57515
Абрамова В. Ф. 56630
Абрахамс С. 56396
Абрикосов Н. Х. 56699
Абэ 56679
Аврунина А. М. 57780
Авсаркисова А. И. 58109
Агеенков В. Г. 56357
Агеенков В. Г. 56357
Агладзе Р. И. 58047—58052
Аглинцев К. К. 56631
Аглицкий В. А. 57945
Аглиш И. В. 58981
Адзума 57903
Адроженко Е. А. 58134
Азаров И. 59138
Ай Кэ 58001
Акабори 57612
Акишин П. А. 56399, 56401
Акоева Е. Г. 58586
Аксененко В. М. 57208
Аладжалов И. А. 57674
Алекин О. А. 57091
Александрова Д. М. 56766
Алексеева В. А. 58693
Альперович И. А. 56949
Алявдин Н. В. 56571
Амано 58000
Амэмия 58630
Андо Е. 57938 П
Андо Т. 59416 П
Андреев П. А. 59780, 59783 Д
Андреева В. Н. 56714
Аношина Н. П. 56717
Антипина Т. В. 56802
Антонов В. Н. 58494
Антонова И. Н. 56756
Ань Нань 59262
Аоки 58273
Ао То 58001
Араи С. 59443
Аракава 59242
Аракава 59452
Аракелян С. В. 57396
Арбузов А. Е. 57513
Арбузов Б. А. 57514
Арисима 58413
Арсеньева Р. В. 57042
Асано М. 59702 П
Асахара 59255
Асо 57811
Афросимов В. В. 56380, 56381
Ахметов И. Г. 58689
Ахумов Е. И. 56693
Ашихмин Ф. В. 58634
Аята 57475

Б

Баба 57465
Бабаев М. В. 57222
Бабаян А. Т. 57311
Бабин П. Н. 57066
Бабицкая С. М. 57799
Бабко А. К. 57176
Бабурина В. И. 58981
Багаряцкий Ю. А. 56483, 56704
Багрий Я. И. 58264
Баканов С. П. 56965
Бакунина В. В. 56627
Баласанян С. И. 57046
Балезин С. А. 57834
Балодис Ю. Р. 57779
Бальцер Е. Б. 58935
Бальян Х. В. 57336
Банкина В. Ф. 56699
Банковский Ю. А. 56364
Банных З. С. 57943
Бансё 59377
Бао Гуан-ди 57939, 57942
Барабанов М. Н. 58945
Баранник В. П. 57834
Барановский К. Ф. 58976
Бардин Ю. 57853
Барзаковский В. П. 56857
Барон В. В. 56701
Барсуков В. Л. 57062
Бартенев Г. М. 59734
Басманов П. И. 57882
Баширова Л. А. 57347
Баширова Р. С. 59064, 59065
Башкатов Т. В. 59435
Башкиров А. Н. 58719
Башун З. С. 57141
Башшалиев А. А. 56549
Безбородко М. Д. 58725
Безверхняя Н. Н. 59684
Беликов Н. В. 59086
Белобородов В. В. 58854
Белоконь Л. Ш. 57515
Белоусов В. Н. 58169
Белохвостиков И. И. 58851
Белуха П. Г. 58160
Бельков И. В. 56336
Бельский И. Ф. 56812
Беляев В. И. 57335
Беляков А. А. 57249
Белянина Е. Т. 57341
Беневоленская Г. В. 58709
Бениева Т. Я. 56577
Берг Л. Г. 56717, 56718
Бережная И. Н. 58194
Беренштейн А. Ф. 58976
Берзина Н. И. 59064, 59065
Берлин П. А. 59740
Бесков С. Д. 56661
Бигич И. С. 56738
Билан Е. Н. 57683
Бирюков Н. Д. 56860
Блешинский С. В. 56630
Блок Н. И. 56484
Блюмберг И. Б. 58589 К
Бляхман А. А. 57216
Бобков С. С. 58296
Богомолов А. М. 56426
Богоносцева Н. П. 57514
Бодягин Н. И. 59084
Божерянов Ю. 59651
Бойко В. Ф. 56726
Большаков П. Е. 56898
Бонч-Бруевич А. М. 56534
Борисов А. Ф. 56863
Борковский М. А. 58939
Борнеман И. 56334
Боровая М. С. 58725
Бородянский В. П. 59205
Ботвинкин О. К. 58194
Бразджюнас П. П. 56551
Брайкова П. 57827
Броуде В. Л. 56525
Брюханова Л. С. 59734
Будберг П. Б. 56706
Будников П. П. 56949, 58130, 58220
Бузова Н. Г. 56800
Буймович Д. 58604
Булавин И. А. 58123, 58130
Булатова Н. 56616
Булатова Н. В. 57302
Булах А. А. 58054
Бурсиан Э. В. 56545
Бусев А. И. 57173, 57192
Бутников Н. Д. 57906
Бутылкин Л. П. 57149
Бутюгин В. К. 57334 Д
Буфатин О. И. 57193
Буханец П. С. 58634
Буцкус П. Ф. 57420

В

Ваграмян А. Т. 58053
Вада 58155
Вайсман М. Д. 56680
Вакацуки 58724
Вакаяма 57345
Вальков В. И. 56431
Ванаг Г. Я. 57438
Ван Хуэй-цзюнь 56804
Ван Цзу-тунь 58602
Варшавский Я. М. 56635 К
Васильева Т. Т. 57348
Васьковский В. Е. 57520
Ватанабэ 57686
Ватанабэ 57686
Ватанабэ 58016
Ватанабэ 58269
Ватанабэ 59213
Ватанабэ 59465
Ватанабэ Т. 59702 П
Вдовченкова М. К. 56948
Вейлер С. Я. 56947
Вендельштейн Б. Ю. 57044
Верзал А. И. 58105
Вермель Е. Е. 57243
Ветров Г. П. 58286
Вигдорович В. Н. 56350
Виленская Т. В. 56382, 56383
Вилков Л. В. 56401
Виноградов А. П. 56615
Виноградов Г. В. 58725
Виноградова К. И. 56552
Виткун Р. А. 57145
Витол Я. 58250
Витт С. В. 57313, 57314
Вишневская И. И. 57071
Вишняков Д. Я. 57702
Власова Н. С. 58612
Воларович М. П. 58608
Волков А. 59470
Волков М. И. 58272
Волкова А. И. 57176
Волкова Т. П. 59562
Вольфкович С. И. 56331
Вольфсон Ф. И. 57069
Воробьев А. А. 56514, 57090
Ворожцов Н. Н. 57431
Вылчева Р. И. 59663 Д
Вэн Чжан-янь 58700
Вэнь Цзун-яо 57411

Г

Габриэлян А. 56349
Галаванов В. В. 56552
Ган А. И. 58864, 58865
Гао И-шэн 57411
Гарновская Г. Н. 58641
Гатальский М. А. 57086
Гдзелишвили М. Я. 58048
Гельд П. В. 56516, 57783
Гельман А. Д. 57004
Георгиев М. К. 59004
Георгиев Ц. О. 58627
Герасимов В. В. 57784
Гернет Е. В. 57891
Герович М. А. 56866
Герчук М. П. 58907
Гершунс А. Л. 57116
Гефтер Е. Л. 57350
Гимельфарб А. И. 58981
Глаголева А. А. 56433
Глазова А. И. 56484
Глембоцкий В. А. 56316
Глушенкова Е. В. 58642
Глушко В. Д. 58586
Голубева Р. М. 56661
Голубов М. Л. 59089
Гольберт К. А. 58627
Голянд С. М. 57930
Гонашвили Ш. Г. 59155
Гонглиашвили А. Н. 58052
Горбатов А. 59183
Горбатов Г. А. 57041
Горбатова В. 59183
Горбунов Н. С. 57807
Горбунова К. М. 56871
Горелик К. М. 56934
Горшков И. Е. 56702
Горюнова Н. А. 56702
Горяев М. И. 58553
Горячева Н. С. 57250
Гостунская И. В. 56799

Гото 56390
Гото 57903
Гото 57951
Готода 59383
Гоуата К. 59194
Гофман Н. Т. 58047
Гражданский С. 58279
Грачев И. В. 57434
Гребенщикова В. И. 56687
Греков А. П. 57412
Гривштейн Х. Р. 58225, 58248
Грицаенко В. Я. 58161
Гришин А. С. 59087
Гросс Е. Ф. 56522, 56528
Грязев Н. Н. 56910
Грязнова З. В. 56801
Гудрьниеце Э. Ю. 57438
Гу И-цзя 57361
Гульдин И. Т. 56707
Гурбанов С. Г. 57667
Гурвич С. М. 57363
Гуревич А. И. 57295
Гуревич И. Л. 58698, 58700
Гуревич М. А. 56787
Гуревцкий И. Я. 59780
Гуреев А. А. 58716
Гусев Г. Г. 57434
Гусев К. Ф. 58608
Гуськов В. М. 56712
Гутыря В. С. 58678

Д

Давидов Р. Б. 56341
Давидович Г. В. 57526 К
Давидсон А. М. 58159
Дай Чан-ши 57418
Дангян М. Т. 57396
Данилова В. И. 56391
Дацко В. Г. 57095
Дворин С. 58600
Демченко А. Я. 58225
Денис Г. И. 57420
Денисов Е. Т. 56750
Дертев К. Н. 56863
Дерягин Б. В. 56911, 56965
Дехтяр И. Я. 56569
Джен Н. 58703
Дзиннай 59776
Дик 57831
Дикусар И. Г. 56330
Дильман В. В. 52285
Димов К. 59651
Дионисьев С. Д. 57833
Дистанов Б. Г. 56425
Дистанов У. Г. 57076
Дмитренко Н. Я. 58882
Докукина Н. В. 56707
Долгоплоск Б. А. 59755
Домбровская Е. А. 58982
Донатова В. П. 56836
Доно 57181
Дремайло П. Г. 58616
Дронов И. С. 59130
Дружинин И. Г. 57237
Дружинина Т. В. 59718
Дубинский Ю. Г. 56799
Дуброва Г. Б. 59188, 59189
Дунаев Ю. Д. 58003
Духанкина Л. С. 57954
Дынькина С. Е. 57945
Дыхно Н. М. 56635 К
Дьяченко Б. С. 58637

Е

Евко А. В. 57155
Евланников Л. М. 56879
Егоров А. П. 57062
Е Инь-чжун 58060
Екимов А. А. 56321
Елинсон С. В. 57177
Елисеев С. Н. 57675
Еловатская Л. А. 56807
Елович С. Ю. 56791
Еремеев В. П. 57050
Ермаков В. С. 57274
Ермакова С. К. 56806
Ершова А. П. 57197
Есин О. А. 56869
Ефремов И. Ф. 56961
Єременко В. В. 56525

Ж

Жаворонкина В. К. 57817, 57818
Жаке Л. Ю. 58698
Жданов А. К. 57189
Жигайло Я. В. 56798
Жигалкович В. Ф. 58105
Жура К. Д. 58938
Журавлев Н. Н. 56486
Журавский Г. И. 58981

З

Заварихина Г. Б. 57160
Заваров Г. В. 57207
Завельский Д. З. 57434
Завьялов С. И. 57385
Загайнова Л. С. 56873
Заглодина Т. В. 57201
Заика А. А. 58944
Зайдель А. Н. 57193
Зайцев В. Г. 57794
Зайцев М. М. 57672, 57892
Залевская Н. И. 58699
Замниус Ф. К. 58270
Зарецкая И. И. 56424
Зарницкий Г. Э. 58859, 58860
Заславская Л. В. 57221
Захаров И. А. 58130
Захаров Л. А. 58235
Звягинцева Е. Н. 56635К
Зейфман В. И. 58405
Зеленин Н. И. 58643
Зеленский В. Д. 58725
Зеликман И. Ф. 58937
Зененко Н. 59116
Золотухин А. И. 58634
Зосим З. Л. 59562
Зубаков С. М. 57066
Зубкова К. А. 57677
Зуйкова Л. П. 59192
Зюлковский Я. 58602

И

Ибрагимов Ю. И. 56797
Ивакура 57471
Иванов А. И. 56712
Иванов Б. И. 57864
Иванов О. С. 56697
Иванов С. С. 59750
Иванов Ф. М. 58277
Иванова М. А. 57781
Ивановский М. Д. 56634
Иванютин М. И. 57192
Ивасаки 56402
Идашкин С. И. 58679
Идельчик И. Е. 57671, 57678
Иевиньш А. Ф. 57438
Изманова Т. А. 56859
Израилевич Е. А. 56635 К
Иинума 57195
Икава 59302
Икэда 58490
Ильин И. В. 57053
Ильинская Н. Л. 58980
Имаи 57186
Имаи 57914
Имаи 59107
Имаи К. 59702 П
Имаока 56613
Имото 56749
Имото 57468
Имото 59239, 59259
Имото 59430
Инаба Я. 57937 П
Инджикян М. Г. 57311
Инои 57419
Иноуэ 56757
Иноуэ 56876
Иноуэ 57802
Иноуэ Й. 59702 П
Иосимура С. 57937 П
Ипатьев В. В. 57781
Иржичко В. И. 56219
Иритани 57206
Иродов М. В. 58886, 58898
Иса К. 59419 П
Исаев О. В. 56802
Исаева Л. С. 57312
Исибаси 57940
Исибаси Т. 58044
Исигаи 57689
Исида 58724
Исии 59484
Исикава 58979
Исикава 59196
Исикава Т. 58209 П
Исимото 59258
Исмайлов И. М. 56800
Итикава 57485
Итикава 58278
Ито 56824
Ито 57345
Ито 57680
Ито 58275
Итонага К. 59417 П
И Эр 58001
Ияма 59107

Й

Йокосука 57217
Йокояма 59764
Йонэкава Х. 58847 П
Йонэмото 57601, 57602
Йоридзанэ 59650
Йосида 59487
Йосида С. 58485 П
Йосидзава 56884, 58016
Йосидзава 58971
Йосикава 56935
Йосимори 57195
Йосинага 58587

К

Кабуки 57998
Каваи 59490
Кавалюнайте В. Е. 56575
Кавано М. 59422 П
Кавасаки 57615
Кавасаки 58633, 59251
Кавахара 57485
Каган Ю. Б. 58719
Каданер Л. И. 56870
Кадзи К. 59420 П
Казанский Б. А. 56799
Казарновская Л. И. 58285
Казицына Л. А. 56424
Каиров Н. Т. 58740 К
Кайнарский И. С. 58132, 58158
Какутани 57469
Калинина К. Г. 59641
Калиниченко И. И. 57151
Калинченко Л. П. 57151
Калитеевский Н. И. 57193
Калугин П. И. 58985
Кальфус М. К. 58286
Каменева Н. П. 56576
Каменчик А. Э. 58156
Каминкер Д. М. 56380
Камия 59432
Камияма 58724
Камэтани 57903
Кан Вон До 58098
Каневская С. И. 57404
Каниболоцкий Н. К. 58935
Кантор Р. И. 58248
Кан Хак Мин 59777
Капитанов Ю. Т. 57215
Капкин М. М. 58256, 58281
Каплянский А. А. 56522, 56528
Караваев Ф. М. 56631
Карапетьянц М. Х. 56646
Карклиньш Р. Я. 58984
Карлышев Б. Н. 57066
Карманова Е. М. 59165
Карпов А. Н. 56962
Касэ С. 59464
Като 57329
Като 57455
Като 57935
Кац В. М. 58940
Качанов Я. М. 59513
Качковская Э. Т. 57291
Каширский В. Г. 58657
Каштанова А. М. 58182
Кедров-Зихман О. К. 56328
Кельцов В. В. 58709
Керебиньски Ч. 58963
Киёура Р. 57916, 57929
Киккава 57397, 58729
Кикути 58587
Кикути 58879
Киндзё Т. 59501 П
Кипнис А. Я. 56322
Киргинцев А. Н. 56578
Кирсанов Н. В. 57076
Кирьяков Г. З. 58003
Киселев А. В. 56902
Киселева Л. В. 57173
Кислицин П. С. 57237
Китано 56668
Киуми 59454
Кихара 58957
Клейман В. М. 58941
Клейнберг В. Г. 57088, 57089
Клещева Е. П. 56351
Клявиньш З. В. 57779
Клячко Ю. А. 56859
Клящицкий И. М. 59108
Ковальская Л. П. 59099
Ковнер М. А. 56426
Коган Я. Л. 56725
Кодаира 56913
Кодзаки М. 59057
Кодзима 56402
Кодзима 59207
Кодзима 59370
Козак Ю. А. 57864
Козаров А. Г. 58107
Козачек Н. Н. 56970
Козин Н. И. 58890
Козлова Л. М. 57534
Козорев А. Б. 58973
Кока П. А. 57066
Колбасникова А. И. 58180
Колесников Г. С. 59757
Колесов С. Н. 58865
Колков Н. Ф. 57754, 58875
Комардин Н. Т. 58897
Комори 56954
Кондо И. 57937 П
Кониси 58389
Коно 57233
Коновалова И. В. 57516
Коперин Ф. И. 56358
Коперина В. В. 57085
Коптюг В. А. 57429
Копулянский Л. В. 57820
Корж П. Д. 57197
Корнейчук Г. П. 56798
Корнилов И. И. 56710
Короткина Д. Ш. 59755
Коршунов И. А. 56633
Косман М. С. 56523, 56545
Кост В. Н. 57348
Костяновская Н. М. 57222
Кофман Л. П. 59751
Кохова Г. М. 56484
Кочеткова Л. И. 56661
Кочинашвили В. А 56857
Кошелева Л. М. 58678
Коянаги 57929
Крайник Н. Н. 56674, 56675
Красная Ж. А. 57346
Красников В. В. 59555
Краснова Г. В. 58282
Краснощеков Д. П. 58981
Красовицкая Т. И. 57791
Креймер С. Е. 57149

Крейн С. Э. 58725
Крестовников А. Н. 56350
Кретинин Ф. С. 58964
Крешков А. П. 59780
Кривенцов М. И. 57097
Кривой Ц. П. 57747
Крохина М. А. 58193
Круг Е. К. 57761
Круглый С. М. 58007
Крупаткин И. Л. 56694
Крюков Ю. Б. 58719
Кубо 59022
Кубота 57883
Кубота 57887
Кубота 59448, 59450, 59451
Кувшинников И. М. 56801
Кувшинова Н. И. 56807
Кудрявцев Б. Б. 56367 К
Кузмак М. М. 57930
Кузнецов А. М. 58233
Кузнецов Г. Н. 56399
Кузнецов К. Ф. 57069
Кузнецов С. И. 56688
Кузнецова З. Н. 58028
Кузьмина Л. П. 58736
Кулькина С. Д. 57382
Кунин Л. Л. 56859
Кунисава 59456
Кунитакэ 59482
Кун Цин-хун 59045
Куренкова П. А. 56717
Курляндаская С. Б. 58225
Курнаков Н. Н. 57794
Куроки 58389
Курсанов Д. Н. 57313, 57314
Курылева Н. А. 57053
Кусаков М. М. 58677, 58725
Куси 59473
Куценко Ю. И. 57218
Кучкарев А. Б. 57380
Кюркчян В. Н. 59156

Л

Лаврухина А. К. 56620
Лагунов М. Д. 56842
Лазарев А. И. 57172
Лазарева В. И. 57172
Лакерник М. М. 58066
Лакотецкий Г. И. 58264
Ламбет М. С. 56622
Лапин В. В. 56337
Лапицкий А. В. 56990
Латишенко В. А. 58267
Лашко Н. Ф. 56484
Лебедева З. А. 59686
Лебедева Н. В. 57167
Левинтер М. Х. 58689
Левченко Г. Т. 56898
Лейбович Х. М. 58256
Ле Кён Гу 59754
Леличенко В. Г. 58262
Лерман З. А. 57336
Лесьняк Я. 58602
Леушин А. И. 58261
Лёше А. 56562
Либерман М. В. 57153
Лившиц Б. Г. 56708
Ли Ден Гу 58098
Лиепинь Л. К. 57779
Ли Жэнь-тао 57361
Лин Чи-шо 58414
Линь Цзу-сян 58234
Липис Б. В. 59007
Липкин Д. С. 58634
Лис К. 56810
Лисицын А. Е. 57058
Ли Сын Ги 59777
Литвак В. И. 58944
Литвак И. М. 58945
Литвиненко А. У. 57073
Литвиненко Л. М. 56766, 57412
Лихтман В. И. 56947
Лобачева Н. Б. 58657
Лошкарев М. А. 57780
Луканов Т. 59651
Лукин А. М. 57160
Лукин И. И. 57268
Лукьянова О. И. 58231
Лунецкас А. М. 57099
Лурье Ю. Ю. 57201
Лыгин В. И. 56942 Д
Лыгина И. А. 56941 Д
Лыков А. В. 56355
Лыкова А. Н. 59701
Любарский Г. Д. 56806
Любов Б. Я. 56682
Любомилов В. И. 57341, 57342
Лю Гын Дон 57111
Лю Лань 59045
Лю Чжэнь-гу 57418
Лясенкова Е. Ф. 58981
Ляхович Е. Ф. 58042

М

Мабути 57688
Магакьян И. Г. 57049
Мазелев Л. Я. 58094
Мазина О. И. 58654
Макаров Е. С. 56485
Маклашин А. И. 59644
Максимов В. И. 57368
Максимов Г. А. 59204
Максимов Я. С. 56648
Малеев Е. Н. 57265
Маленок Н. М. 57382
Малкина А. Д. 56684, 56685
Мальцев П. М. 56318
Мамедов А. М. 56601
Мамия 57162
Мамуня А. У. 58976
Манвелян М. Г. 57949, 58235
Мандельбаум Я. 58488
Маненков А. А. 56563
Манчев С. 59004
Манькина Н. Н. 57867
Маранц А. Г. 58156
Марголис Л. Я. 56791
Маркелов П. И. 58054
Маркман А. Л. 58864
Марков С. Н. 58608
Мартиросян Н. К. 58982
Марудзэн 57331 К
Марукава К. 59421 К
Маруо К. 59702 П
Маруяма 58389
Марченко Н. А. 58033
Масио 57329
Масленкова Г. Л. 56431
Матвеев М. А. 58097
Маторина Н. Н. 57004
Матросов Е. И. 56399
Махиня В. М. 58886
Махмутова Ф. И. 57515
Мацубара 57550
Мацубара 59446
Мацубаяси 59623
Мацуда 57397, 58729
Мацуда 59269
Мацуно 58008
Мацуока 57467
Мацусима Х. 59418 П
Мацусита 58979
Мацусита 59207
Маширевић Ђ. 59509
Машовец В. П. 56886
Маэгаки 59482
Маэкава 57345
Медведева А. С. 57202
Мезенцова Н. П. 57520
Мелик-Заде М. М. 56800
Мелков В. Г. 57024
Мельклновицкая С. Г. 57324
Мельников Н. 58488
Меркурьева Л. А. 57336
Мива 58413
Мидзогути 57475
Мидзугути 56878
Мидзугути 58958
Мильнер Р. С. 57614
Милютин В. И. 57271
Милюц Г. Б. 57781
Минабэ 58254
Минаева В. Г. 58431
Минами С. 59416 П
Минатоя 59455
Минина О. М. 57761
Минэмацу 59249
Минэмура Ю. 57745 П
Миронова Т. Н. 58835
Мирходжиев И. М. 57064
Митамура 59480
Митамура М. 58485 П
Митина О. 59008
Миура Д. 59057
Миура М. 57869 П
Михайлов И. Г. 59724
Михеев В. П. 57700
Михеева В. И. 56695
Михелев А. А. 59088
Михрина Е. Н. 58968
Мицунага 58021
Мицунага М. 57937 П
Мишиев Д. Е. 57529 Д
Миядзаки 56892
Миякава Т. 58921 П
Миякэ Н. 58481 П
Мкртчян С. С. 57049
Моисеева Г. П. 57189
Молчанов В. С. 58184
Молчанов И. В. 58883
Моносзон М. А. 56588
Морачевский Ю. В. 57141, 57179
Мори 58238
Мори 58629
Моримото С. 59503 П
Моринага 57181
Морисава 57485
Морита 56625
Морита К. 57564
Моричева Н. П. 57091
Москвин А. И. 57004
Мотодзато 59482
Мотодзима 57183
Мотои 58958
Мотояма 57468
Мочалов К. Н. 56717
Мошкина И. А. 56730
Мошкина Р. И. 56756
Мукаи 58108
Мукаэваки 57199
Муравлянский В. 57828
Мураками 57330 К
Мураками 57468
Мураки 57194
Муракоси 56936
Мурата 59661
Муратов М. В. 56356
Мурашев В. И. 57899
Муротани 56913
Муртазаев А. М. 56880
Муто 57162
Мучаидзе Н. Н. 58049

Н

Нава 57649—57651
Нагаева А. Г. 56630
Нагаи 58724
Нагаки 57497
Нагасака 58200
Нагаси 56747
Нагасима 58587
Нагасэ 56402
Нагахара 56390
Наджафов А. А. 57808
Назаренко В. А. 57167
Назаренко Н. Д. 58158
Назаров И. Н. 56424, 57346, 57385, 57395
Найки 58390, 58391
Наймарк З. М. 58030
Накагава 57181
Накагава 57241
Накагава 57686
Накагава 57926
Накадзима 59719
Накаи А. 59423 П
Накамори 57649—57651
Накаока Т. 58921 П
Наката 57241
Наката 57686
Накацука 59269
Налбандян А. Б. 56756
Нарбутт К. И. 56527
Нарышкина Е. Ф. 56762
Наследов Д. Н. 56552
Нейман М. Б. 56756
Некрасова В. А. 57338
Немировский А. Ш. 58065
Немото Й. 59671 П
Нерпин С. В. 56961
Несмеянов А. Н. 57312, 57348
Неуструев А. А. 57702
Нечитайло Н. А. 56741
Никитин Ю. П. 56869
Никитина Е. И. 57175
Никитина О. Н. 57952
Николенко Л. Н. 57429
Никольская Ю. П. 56730
Никольский В. П. 56928
Никольский В. Д. 56972
Никонова М. П. 57145
Нисикава 58246
Нисимура 57468
Нисимура 57797
Нисинака Д. 59412 П
Нисиока 58979
Нифонтова С. С. 58677
Нишанов Д. 56990
Новак И. И. 59708
Новиков А. А. 57747
Новикова О. А. 56705
Новоселова Л. В. 58983
Ногути 57708
Ноздрев В. Ф. 56367 К
Номура 57181
Носова С. 59702 П
Носова Г. И. 56704
Нугманов А. Х. 57087

О

Овчаров В. И. 58257
Огава 57467
Огава 57468
Огава 57469
Огава 57941
Огихара 59661
Огуро Й. 59417 П
Ода 56936
Одзаки 56808, 56809
Озеров Г. В. 58639
Оива 58057
Окада 56884, 58016
Окада 57469
Окада 58413
Окада 58879
Окадзаки 58029
Окамото 58108
Окамура 59479
Окуда 57876
Окуда 59196
Олезнюк В. А. 57177
Олейник Н. Н. 59694
Ониси Т. 59478
Онуфриенок И. П. 57208
Орлов Н. И. 59461
Орлозорова Ю. Л. 57814
Осуги 57654
Осуги Т. 59503 П
Ота 58490
Оти 59460
Оути 59447, 59773
Охримович Б. П. 58154
Оцу 59258
Оцу 59269
Оцудзи 56749
Оцука 59650

П

Павлов В. 59054
Павлов О. Н. 56627
Павлов С. Е. 57787
Павлов Ф. Н. 56719
Павлова М. П. 58249
Павловская Н. Т. 58725
Паздников П. А. 56719
Пазюк Л. І. 56584

Пакас В. 58232
Паклина В. П. 57202
Пакшвер А. Б. 59496 К
Паладиенко Н. П. 57303
Паничев А. Д. 59467 Д
Панов Н. И. 57084
Панченко С. М. 58193
Панченков Г. М. 56801
Парнес З. Н. 57314
Пахомов А. М. 59781
Пачуашвили Е. М. 58050
Пашкевич Л. А. 56712
Паэгле А. К. 58984
Певзнер Э. Д. 58225, 58249
Пельш А. Д. 57661
Перевалов В. Г. 58693
Песина А. 58166
Петербургский А. В. 56329
Петков П. 59046
Петр В. 58223
Петрович С. Л. 59129
Печковский В. В. 57931
Печуро С. С. 58227
Пигулевский Г. В. 56346
Пилипенко А. Т. 57134
Пин Чэн-фан 58011
Писаренко В. Ф. 56523
Письмен М. К. 58652
Пишнамаззаде Б. Ф. 58678
Плаксин И. Н. 58612
Плисов А. К. 57302, 57303
Побуль Л Я. 58638
Пожидаев Н. Н. 56359
Покровская Е. С. 58677
Поликова Т. П. 57066
Полквой П. А. 58159
Поломарчук В. В. 57683
Полоцкий И. Г. 56577
Полукаров Ю. М. 56871
Полуэктов Н. С. 57145
Полякова Е. М. 57943
Пономарев В. Д. 57950
Пономарев Н. А. 56314
Пономарев С. Г. 59694
Пономаренко А. П. 58953
Попкова Е. П. 58699
Попов А. А. 58616
Попов И. Д. 59004
Попова В. Т. 56720
Попова Н. И. 57243, 57335
Попова Н. М. 57221
Попугаева Л. А. 57053, 57054
Потехина Н. Д. 56532
Почтарев Б. И. 57271
Правда Е. И. 59113
Преображенская М. Н. 57482
Прибытков А. Е. 58154
Пригорнев И. Г. 58740 К
Приходько Н. Е. 58184
Причина Н. Д. 57707
Протащик В. А. 56914
Прохоров А. М. 56563
Прохоров Ф. Г. 56931
Прошкин А. А. 58680
Пряхина З. А. 57368
Птицын О. Б. 59714
Пудовик А. Н. 57347, 57516
Путилова И. Н. 57834
Пшежецкий С. Я. 56806
Пылаева Е. Н. 56710

Р

Рабинович В. Ф. 59461
Раввина Х. А. 59684
Равикович С. Д. 56739
Равицкая Р. В. 57167
Равич-Щербо Ю. А. 59188
Радулова Ц. 57827
Радченко И. И. 59438
Разумовская Е. И. 57538
Райтур И. Е. 59093
Рамбиди Н. Г. 56399
Рапопорт И. Б. 56810
Расплетин К. К. 57271
Рашба Е. И. 56525
Рашин Г. А. 58159
Ребиндер П. А. 56947, 58231
Реутов О. А. 57315
Рзаев П. Б. 56798
Рзаева С. З. 58678
Рихимова Б. В. 56814
Роговин З. А. 59718
Розенберг Л. М. 56741, 58677
Розенфельд И. Л. 57784
Розловский А. И. 56782
Ройтбурд А. Л. 56682
Ройтер В. А. 56798,
Ройтер И. М. 59064, 59065
Ройх И. Л. 57832
Ростовцева В. К. 57780
Руденко Е. И. 57096
Руденко Н. П. 56624
Рудницкий А. А. 56705
Румба А. А. 58983
Румм П. А. 58154
Румянцева Н. А. 57338
Русин Н. М. 59461
Рустамов Х. Р. 56764
Рыбальченко Г. Ф. 56866
Рябов Р. А. 56516

С

Саблина З. А. 58716
Сабуро 56954
Сабуэ 59481
Сава 59575
Савада 59105
Савамура Т. 59268
Саввина Ю. А. 58252
Савинкова Е. В. 57429
Савицкий Е. М. 56700, 56701
Савицкий П. 56616
Садов Ф. И. 59613, 59641
Сажин В. С. 57950
Сазонова Н. Н. 57513
Сайто 56936
Сайто 57185
Сакаи 58242
Сакаи 59380
Сакамаки 57203
Сакаэ 57789
Сакурада И. 59238, 59719
Сакураи 57467
Сакураи 57612
Салдадзе К. М. 56926
Самсонова А. Н. 59108
Сандомирский Д. М. 56948
Санно 57649, 57650, 57652, 57653
Саркисов А. М. 57808
Саркисянц А. С. 59461
Сарсадских Н. Н. 57054
Саруя 59194
Сасаки 57467
Сасаки 57999
Сасаки С. 56748
Саты Т. 57916
Сато 57233
Сато 57915
Сато 58036
Саука Я. Я. 56490
Сафаралиева И. Г. 56800
Сахаров А. А. 57179
Сахарова Т. Н. 59189
Саядян А. Г. 57949
Свердлов З. М. 56530
Свиренко В. Д. 58603
Свобода К. 58232
Севрук Б. А. 57814
Севченко Н. А. 56614
Сегалова Е. Е. 58231
Сеидов А. Г. 57083
Секерский С. 56620
Семенов А. Д. 57095
Семенов Н. Н. 57266
Семенов С. С. 58642
Семенова А. К. 57783
Семенова О. П. 56382, 56383
Семеновский А. В. 57395
Семокас П. 59221 К
Сеппар А. М. 58634
Серб-Сербина Н. Н. 58252
Сергиевская О. В. 57322
Сердюкова А. С. 57215
Серебренников В. В. 56720
Середа И. П. 57134
Серенко В. 56616
Сеткина В. Н. 57314
Сибафудаи 59449
Сигал Я. Б. 57053
Сигов С. А. 56797
Сигэмацу Х. 57687
Сида 56827
Сидерман Э. 58166
Сидоренко А. В. 56336
Сидоров Н. А. 58132
Силин П. М. 58936
Силиньш Э. А. 58984
Симаков С. Н. 57088, 57089
Сим До Хён 59754
Симидзу 59212
Симидзу К. 57938 П
Симон А. Г. 58007
Синельников А. С. 58645
Синельникова Л. А. 58622
Синохара 59491
Синько В. И. 58596
Сирагами 56884
Сиракава К. 57745 П
Сираки 58104
Сирамацу 59494
Сирасаки 56913
Сирота В. А. 59437
Сисакян Н. М. 56313
Ситоми 59105
Сканави Г. И. 58182
Скворцова Е. В. 56807
Скипин А. И. 58852
Скормина Р. А. 58916
Скурихин А. Ф. 59100
Славнин Г. П. 58613
Слуцкий А. Б. 57042
Смирнова И. С. 56527
Смолин П. П. 57063
Смотряева Е. А. 59188
Собинякова Н. М. 58664
Соболева В. А. 57787
Соболева Т. А. 59757
Собуэ 59474
Соколов В. А. 58736
Соколова Г. А. 57098
Соколова М. Н. 58101
Соколова Н. М. 59613
Соловьев В. А. 59782 Д
Соловьев П. В. 56315
Соломко В. П. 56739
Сорокин М. И. 58622
Сорокин Ю. И. 57098
Сотников М. А. 58645
Сотобаяси 59719
Спектор А. Г. 56681
Спектор Ф. У. 57271
Стабников В. Н. 58970
Станко В. И. 57528 Д
Старик И. Е. 56622
Стендер В. В. 58054
Степаненко И. Д. 58962
Степанов Л. 57852
Степанова А. А. 56486
Степанцова Т. Г. 58677
Стоянова И. Г. 57272
Стражеско Д. М. 56353
Страхов Н. П. 57151
Страшникова М. İ. 58720
Стрекалова О. С. 57188
Стрельцова Е. А. 56838
Стромберг А. Г. 56873
Струнников Н. А. 59542
Струкановская Н. А. 56798
Стукова Р. Н. 57335
Ступаков Г. И. 58265
Ступень Л. В. 59751
Стюнкель Т. Б. 57156
Сугава 57649
Сугаи С. 56553
Сугахара 57387
Сугино 56757
Сугихара 57185
Судзуки 57233
Судзуки 57471
Судзуки 58958
Суйто 59452
Султанов Г. А. 58678
Сумитани С. 59499 П, 59500 П
Сумитомо 59766
Сунагава 59107
Сун Лин-сянь 57318
Сунь Люй-хоу 57318
Сунь Цзюнь-ли 59472
Суслов Б. Н. 56969
Су Цзы-хэн 56804
Сучкова А. А. 58677
Сэки Н. 57745 П
Сэкидзава 58413
Сэкитани М. 58226
Сэто 57186
Сэто 57301
Сюй Ли-бэнь 59272
Сян Жэнь-шэн 56559

Т

Тагиров Р. Б. 57269
Тагунова Т. В. 56704
Такаги 59255
Такада 58221
Такахара 57884
Такахаси 56625
Такахаси 56892
Такахаси 57999
Такахаси 58004
Такахаси 58957
Такахаси 59432
Такахаси Т. 58481 П
Такидзаки К. 59418 П
Такэда 59453
Такэкава 57455
Такэнака 59720
Такэтацу 57147
Такэути 57195
Тамаи 58724
Тамаки 56915
Тамразян Г. П. 57092
Тамэхиро 59406
Танабэ 58979
Танабэ К. 59480, 59503 П, 59623
Танака 57206
Такака 57650, 57651
Танака 58542
Танака 59776
Танака И. 57020
Тананаев И. В. 56725
Тандзава 59491
Танимото 57941
Тасиро 59471
Татевский В. М. 56401, 56643
Татибанадака 59458
Таубин Г. Б. 58153
Тацуока 57650, 57651
Таяма 58971
Твердохлеб Г. 59140
Теверовский Е. Н. 5789
Теодорович О. К. 5729
Терентьев А. П. 57482
Терентьева Е. М. 5674
Терентьева О. Ф. 58981
Терехов С. Л. 58645
Терехова В. Ф. 56700
Терешин Б. Н. 58953
Терпугова А. Ф. 5639
Тигер П. 57852
Тикаяма 56394
Тимонова М. А. 57786
Тихонова Л. К. 58553
Тищенко Г. А. 56534
Ткаченко Г. В. 59751
Ткаченко Е. С. 59101
Товбин И. М. 58888
Тода 59540

Тодоров И. А. 56694
Токарев Л. И. 59090
Токин А. Н. 58280
Токнэда 57624
Токуда 58016
Толстая Т. П. 57312
Томихиса 59460
Томоно 58034
Томукаси Х. 58206 П
Тончев Л. 58137
Тончев Т. А. 59004
Топчиев А. В. 56741, 58677
Тория 58255
Торопова В. Ф. 57188
Тохара 59459
Тояма 56747
Тояма 59194
Трапезникова З. А. 56563
Трахтенберг Н. А. 58969
Третьяков И. И. 57270
Тропин В. П. 58608
Трофимов А. Н. 56875
Трофимук А. А. 57025
Тулупов В. А. 56811
Тупицкий Н. Н. 56925, 56938
Турапов М. К. 56880
Турченко Я. І. 56353
Тылкина М. А. 56701
Тэраи 57485

У

Угай Я. А. 56698
У Гуан-сянь 59185
Удовенко В. В. 56740
Узберг А. И. 58154
У И-хуа 58001
Умэдзава 57331 К
Умэдзаки 57159
Унгиадзе Э. М. 58051
Уно 57471
Усачев Д. Н. 58053
Усенко В. А. 59495
Усов Ю. Н. 56807
Утибаяси 57650
Ушаков С. Н. 59750
Уэда 59019
Уэмацу И. 59725
Уэно 57651
Уэока 57679
Уэянаги 57649—57651

Ф

Фаворская Т. А. 57322
Фадеева М. С. 56627
Фаерман И. Л. 57808
Файнберг Е. Е. 58888
Файнберг С. Ю. 57216
Файнштейн С. Я. 58007
Федоренко Н. В. 56380
Федоров Ф. И. 56583
Федорова Н. М. 59724
Федорова Т. Х. 58114
Феклисов Г. И. 56756
Феофилов Е. Е. 58641, 58643
Феофилов П. П. 56534
Ферхмин А. А. 56433
Фесенко Н. Г. 57182
Фетисов Д. В. 57271
Фещенко Н. Г. 57530 Д
Фиалков Ю. Я. 56740
Филатова Л. Н. 57216
Филиппов Е. М. 57033
Филько А. И. 57825
Финкель Э. 56616
Финько В. И. 57105 Д
Фишер С. Л. 59438
Фишкова Э. С. 58981
Фіалковська О. В. 58720
Флёров В. Н. 58039
Флид Р. М. 56810
Флоринская В. А. 56614
Фок М. В. 56563
Фомина А. С. 58638
Фоминых Л. Ф. 58698
Фрейдлина Р. Х. 57348
Фриш С. Э. 56385
Фролова З. И. 56571
Фролова Л. З. 59751
Фрумкин М. Л. 59099
Фудзии 57471
Фудзии 57624
Фудзии Т. 58766 П
Фудзикава 59212
Фудзино 58062
Фудзисава 56834
Фудзисэ 57467
Фудзисэ С. 57937 П
Фудзицуна 59377
Фукадзава 58035
Фукуи 58139
Фунакубо 58633
Фурс В. С. 58989
Фурудзава 59452
Фуруити 59460
Фуруити Д. 56553
Фурукава 59442
Фусэ 57888
Футама 59776

Х

Хадеев В. А. 57189
Хаин П. Г. 58007
Хайленко Л. В. 56945
Хайруллин В. К. 57515
Халилов А. Х. 58678
Хадама 59540
Хамано 58121
Хаматани 57471
Хамидов М. Х. 57059, 57061
Хан О. А. 57954
Ханаи 58971
Ханларова А. Г. 56800
Хари 57468
Харитонов В. М. 59784 Д
Хасимото 57497
Хасимото 57689
Хасимото 59371
Хаситани 57183
Хасэгава 59452
Хатано С. 57938 П
Хатихама 59766
Хаттори 57154
Хаттори 59097, 59111
Хаяси С. 58125
Хаясибэ 58977
Хейфец М. 59179
Хииро 57194
Хираи 57691
Хираи 59463
Хирамацу 57797
Хирота Т. 56637
Хитаров Н. И. 57042
Хитеев А. М. 58735
Хитоса 59212
Хлопотунов Г. Ф. 59427
Ходский Л. Г. 58248
Хо Ин-тхэк 58408
Хомма 59575
Хомутов Б. И. 58890
Хондаё М. 57651, 58458 П
Хори С. 57961 П
Хории 57419
Хорикэ 58958
Хорин Я. Д. 56708
Хорио М. 59501 П
Хориути 57301
Хорошая Е. С. 59701
Хосогава М. 59418 П
Хотенок М. М. 57057, 57060
Хоу Нуэй-фэн 58037
Ху Най-чжао 59045
Ху Чжи-фан 57171
Хэ Пу 59476, 59477
Хэ Чжень-юй 56804

Ц

Цао Го-чэнь 58038
Цветков А. И. 56337
Цзинь Чэнь-шэн 57361
Цзоу Жэнь-цзюнь 57318
Цзо Цзин-инь 57775
Цзэн Дэ-хуэй 58978
Цзэн Сянь-моу 57361
Цзэн-Цин-цзао 57944
Цзя Ци-гэн 57947
Цейтлин Х. Л. 57799
Ценков Ц. Г. 58647, 58653
Циглер В. Д. 58160
Циндрик Н. М. 56744
Цинь Куан-чжун 58640
Цубои Т. 58844 П
Цудзи 58200
Цудзи С. 58766 П
Цукамото 57533
Цукерваник И. П. 57324
Цукерник В. М. 56870
Цунода 57928
Цунода Й. 59486
Цутида Р. 57008
Цутия 57220
Цю Вэй-ган 58602
Цюй Дэ-хао 57421
Цюрупа Н. Н. 57287

Ч

Чалов П. И. 56621
Чекулаева И. А. 57356
Червова Г. И. 58053
Черкесов А. И. 57173
Чернева Е. П. 56938
Чернобров С. М. 56934
Черный И. Л. 58225, 58248
Чернышева Е. В. 57808
Чертков Б. А. 57932
Чесноков В. А. 58980
Чешко Ф. Ф. 56425
Чжан Хуа 56804
ЧжанЦи-кай 57418, 57421
Чжан Чжэнь-ван 57989
Чжань Мин-да 58234
Чжан Юань-цзи 57948
Чжу Пэй-нань 58150
Чигогидзе Л. П. 57344
Чиженко И. М. 58065
Чижова К. Н. 59068
Чирков Н. М. 56764
Чэнь-Ши-вэй 56816

Ш

Шалашова Е. 57853
Шантурин П. М. 57747
Шан Цзэ-чжун 58038
Шапиро Э. С. 57337
Шаповал Л. Д. 57412
Шарейко Л. В. 58248
Шаронов Ю. А. 59714
Шаронова Н. Ф. 57864
Шаталов В. П. 59427
Шатенштейн А. И. 56635 К, 56799
Шатский С. Н. 57882
Шафиев А. И. 56633
Шахнович И. Г. 58160
Шац Р. С. 58259
Швайгер М. И. 57202
Шварцман Л. А. 57664
Швец В. В. 59205
Швецова-Шиловская К. 58488
Шеберстов В. И. 56836
Шейнкер Ю. Н. 57295
Шемякин Ф. М. 56962
Шефталь Н. Н. 56571
Шехтман Я. Л. 59165
Шибалов И. 58250
Шилов Ю. М. 57404
Шипилов А. П. 58229
Ширвайтис А. И. 56551
Шихобалова Н. П. 59165
Шишкина М. В. 58677
Шишниашвили М. Е. 58109
Шкопоров А. Н. 58981
Шлык В. Г. 59745
Шмагел И. 58223
Шмидт В. С. 56972
Шмонина Л. И. 57337
Шнайдер Е. В. 58502
Шнейдер В. Е. 58093
Шостаковский М. Ф. 57337, 57356
Шпейер П. Ф. 57614
Штейнберг В. Б. 56787
Шуйкин Н. И. 56811, 56812
Шульц И. А. 59085
Шумилин А. А. 58168
Шурыгин П. М. 58068
Шустова Л. Н. 59129
Шутова А. И. 57287
Шушкевич Т. И. 58981
Шэнь Фэн-шу 57946

Щ

Щербаков А. А. 58411
Щербакова В. А. 58700
Щербатенко В. В. 59062

Э

Эгава 59482
Эйбатова Ш. Э. 58678
Эмануэль Н. М. 56750
Эндо 57154
Эндо 59487
Эпштейн Д. А. 56351
Эрекаев В. П. 58907
Эфендиев Г. Х. 57103

Ю

Юань Син-и 58038
Юи 57345
Юй Юн-чжун 58728
Юки 57203
Юрьев Б. П. 56879
Юрьев Ю. К. 57520
Юхара М. 58284
Юхара Т. 58284
Юшина Л. Д. 56885

Я

Яворский И. А. 58661
Яги 59212
Ягисава 59294
Язикова Е. Г. 59427
Якимец Е. М. 57156
Якобсон Г. Г. 57431
Яковлев А. И. 57899
Яковлева Е. А. 56635 К, 56799
Якорева А. Р. 58657
Якуб И. А. 58258
Ямагути 59194
Ямагути 59489
Ямада 56813
Ямада 57475
Ямада 58200
Ямада 59463
Ямада С. 57008
Ямадзаки 56827
Ямадзаки 59210
Яманэ 58238, 58242
Ямасаки 57689
Ямаути 57935
Ямаути 58112
Ямпольский А. М. 58070
Ян Кэ-цзюй 57361
Ян Си-чжан 57946
Ян Цин-шэн 57421
Янь Чжи-гуан 56804
Ясуда 57169
Ясуи Т. 59057
Ясунами 58139
Яхонтова В. Е. 56385
Яцимирский К. Б. 56762

A

Aaberg E. 57316
Aaltio E. 58833
Abdel Halim 56850
Abdel Rehim Abdel Raouf 57457
Abe T. 56679
Abel E. 56761
Abelès F. 56582
Abraham L. 58069
Abraham M. 56561
Abrahamson L. T. 58005
Abu Elamayem M. S. 56850
Achmatowicz O. 57394
Acker D. S. 57631
Ackermann D. 57644
Ackermann P. 58385 П
Acrivos A. 57694
Adamik K. 59120
Adams D. P. 59662
Adams K. B. 57770 П
Adams R. 57408
Aebli H. 57371
Aeugle M. E. 58534 П
Aftergut S. 57524
Agazzi E. J. 57289
Aggarwal J. S. 59384
Aghoramurthy K. 57639
Ahmed Taha Habib 58960
Ainsworth M. 57766 П
Airoldi H. E. v. 58807 П
Akabori S. 57612
Albertini E. 59400
Albi F. 58881
Albisetti C. J. 58343 П
Albright R. L. 58896
Alderson W. L. 57980 П
Aldrich P. E. 57578
Alessandrini M. E. 58870
Alexa G. 59697
Alexander L. E. 56500
Alifax R. 59141
Allander C. 57676
Allas A. 59434
Allen F. W. 56918
Allen G. A. 59533
Allene R. E. 58040
Alles G. A. 58456 П
Allingham M. M. 56909
Alves G. E. 57668
Alviset L. 58136
Alvsaker E. 57255
Amboy P. 58443 П
Ames G. R. 57406
Amiard G. 57558
Amiard G. 58338 П
Amoretti L. 57102, 59153
Amrein E. 58142
Anandaswamy B. 59114
Anantharaman T. R. 56482
Ancot E. 58174 П
Anderegg G. 57007
Anderson A. G. 57378
Anderson J. L. 58321 П
Anderson R. 57956
Anderson R. B. 56796
Andree K. 59257
Andrew E. R. 56565
Andrisano R. 57102
Andrussow L. 56590, 56599
Angermann A. 59073
Anghel V. 58618
Angier D. J. 59431
Angus A. B. 56982
Anić D. 57917
Anjaneyalu B. 56851
Ansel H. R. 59234 П
Anthony C. 57910 П
Anwar Hossain 56373
Arabian K. G. 59563
Arai T. 56389
Arakawa M. 59452
Arbuthnot K. D. 58503
Arctander S. 58555
Ardizzone M. 58694
Arens J. F. 57358, 57359, 57360
Arevalo A. 57813
Arévalo G. 58881
Arigoni D. 57555
Arishima M. 58413
Armstrong F. C. 57035
Arnaud P. 57332 К
Arnett R. L. 57734
Arnold H. R. 59512
Arnold L. K. 58855
Aronsson B. 56488
Arotander S. 58557
Arsenijević M. 59649
Artusi G. C. 57102
Arup H. 57830
Asaoka H. 58834
Ascher K. R. S. 58495
Ashby E. C. 57499, 57500
Ashmore P. G. 56780
Asinger F. 58293
Atanasiu I. 58059
Atkinson G. F. 57012
Augood D. R. 57923
Augustine R. L. 57376
Ault W. E. 57900
Aumann H. 59013
Ausen D. 58064
Avalle N. 58567
Avela E. 56734
Aven R. E. 57918
Aves W. L. 57804
Awad W. I. 57457
Awe W. 58867
Axford D. W. E. 59072
Axilrod B. M. 56515
Aylett B. J. 57013
Azaroff L. V. 56589
Azuma K. 57903

B

Baars J. K. 57848
Baba H. 56572, 57465
Baccaredda M. 59731
Bachl H. 58648
Bacík Z. 57240
Backe-Hansen K. 57257
Bacon O. C. 59659
Bacon R. G. R. 56982
Baddiley J. 57541
Baer E. 57625
Baer H. H. 57539, 57544
Baeyaert A. E. M. 59308 П
Baganz H. 57428, 57623
Bagarkopua L. K. 59042
Baggenstoss A. C. 59677 П
Bailey D. N. 56776
Bailey S. W. 57040
Bailey T. W. 58197
Bairstow R. 58659
Bakács-Polgár E. 57143
Baker B. R. 57657
Baker J. W. 56776
Baker M. O. 57293
Balasubrahmnyam G. 58866
Baldini L. 57260
Bame J. L. 58787 П
Bami H. L. 58519
Bandrowska C. 57955
Banerjee D. K. 57379
Baouman A. 58732
Baranowski B. 56845
Baranyi J. 59610 П
Barbera A. 58906
Barcza L. 57236
Barker C. C. 57460
Barker G. C. 57125
Barker G. E. 58823
Barnard A. J. 57114
Barnard J. A. 56754
Barnes C. S. 57559
Barnes E. 58119
Barnes R. A. 59772
Bärnighausen H. 56508
Barral F. 59024
Barrer R. M. 56901
Barrera R. 57557
Barret P. 56789
Barrons Keith C. 58552 П
Barrow G. R. 57798
Barss W. M. 56400
Barth H. 59347 П
Bartha L. 56979
Barthel W. F. 58504
Bartlett M. F. 57619
Basiński A. 56724, 56861
Bassi I. W. 56499
Basso A. J. 58470 П
Bassompierre A. 56454
Bastiansen O. 56398
Bateman L. 57328
Batsford K. O. 56579
Battaglia A. 56593
Batýn R. 59680
Batzer O. F. 59166
Baudet J. 56463
Baudran A. 58115
Baudry G. 57410
Bauer Š. 57384
Baum V. A. 57695
Baumgärtner F. 56618
Baumgartner W. E. 58364 П
Baurmann E. 56526
Bayer O. 59325 П, 59327 П
Baylon M. 57736 П
Beach W. 59390
Beal A. 58933 П
Bear J. 56823
Bear R. S. 56480
Beattie G. B. 58994
Beaujon F. M. 57246
Beck H. 59345 П
Beck T. R. 58365 П
Becker E. I. 57377
Bedford G. T. 57796
Bedford R. G. 56691
Bednář J. 56825
Bedo D. E. 56388
Bedon H. D. 59729
Bêguin M. 58434
Beideck K. 59672 П
Beidl G. 56953
Beier G. 57428
Belcher W. E. 57765 П
Belden 58683
Belden D. H. 58684
Bell C. G. 57845
Bell J. 57986
Bell J. B. 58377 П
Bell W. C. 58129
Bellinger H. 57905
Bellis D. C. 58590 П
Bengough W. I. 59741, 59743
Benham R. R. 58032
Benischke F. 58218 П
Bennett F. N. B. 59250
Bennett R. 59072
Benoit H. 59245
Benson S. W. 56755
Bentley K. W. 57593
Bents U. H. 56570
Benz E. 57462
Berg C. H. O. 58783 П
Berger A. 57620
Berger H. F. 57842
Berger S. B. 56462
Berglund-Larsson U. 56770
Bergmann E. D. 57522
Bergmann F. 58318 П
Bergmann P. G. 56636
Bergmann W. 57629
Bergson G. 56414, 57656
Bergström J. 59574
Berka A. 57121
Berkman S. 58789 П
Berman A. S. 56596
Berman M. 59091, 59092
Bermes E. W. 57285
Berner C. 59334 П
Berner E. 57316
Bernhard P. 59270
Bernot A. 59216
Bernstein C. 59425 П
Bernstein H. J. 56461
Beroza M. 58504, 58540
Bersuorth F. 58339
Bertaut E. F. 56476
Berteig L. 56632
Berzins A. 59544
Berzins V. 59547
Besch E. 57584
Best C. E. 58348 П
Best M. J. H. 59236
Bethlehem Steel Co. 58175
Bettinetti G. F. 57477
Beyer G. H. 57922
Bhargava H. D. 57150
Bhatia D. S. 59202
Bhatnagar H. L. 59721
Bhattacharya H. 57261
Bhattacharyya B. K. 57379
Bibel T. 59637
Bieber T. I. 58335 П
Bielański A. 56793
Biestek T. 57803
Bigger J. H. 58494
Biglino G. 58406
Bignotti A. 57829
Bihan F. Y. 59197
Bikerman J. J. 59738
Bilby B. 56686
Bilek V. 59038
Billig R. 58788 П
Birch F. 57282
Bird C. W. 56412
Bird W. A. 57893
Birdsall J. J. 59070
Birkofer L. 57506
Birthler R. 58682
Bisbini P. 59123
Bischof M. 56953
Bishop L. R. 58988
Biswas A. B. 56491, 56671, 59721
Blackburn N. D. 58493
Blanc M. 56654
Blanchard R. A. 58494
Blankenship F. F. 56663
Blaschko H. 56339
Blasius E. 56937
Blau N. F. 57343
Blažek J. 57253
Blinne K. 56988
Blizzard J. R. 59609 П
Bloch E. 57966 П
Blomquist A. T. 57305, 57473
Bloom M. 56564
Bloss C. 57965 П
Blum I. 58599, 58620
Boaz H. E. 57288
Bobbitt J. M. 57598
Bock D. 58237
Bock H. 56978
Bóday G. 58609
Bodor G. 59483, 59493
Boeck E. 58731
Boeck W. 58731
Boeckling K. 58215 П
Bogdandy L. 56788
Bognár R. 57594
Böhm J. 57394, 57490
Bohn K. 59643
Böhner G. 59665 П
Böhringer P. 59001, 59006
Boleda A. 58425
Bolle W. 58544 П
Bolley D. S. 58480 П
Bollinger L. C. 58819 П
Bomberger H. B. 57795
Bond G. M. 58947
Bonner M. D. 59146
Bonner O. D. 56930
Bookout E. J. 57868 П
Booth E. 57184
Borlolla y Alcalá J. M. R. 58869
Born H. J. 57525
Borovička M. 57441
Borrows E. T. 59253
Borsook M. E. 58452 П
Bosanquet C. H. 57895
Bose S. 59186
Bošniakovic F. 57709
Boström S. 59331 П

Bottaro M. 57101
Botteron D. G. 57524
Bottomley G. A. 56642
Bouligaud J. 59620
Bourdet E. 58574
Bourdillon J. 56612
Bouriau Y. 57264
Bowles V. O. 58748 П
Boyer J. H. 57426
Boylan D. R. 57995 П
Boyle J. W. 56829
Boyle R. W. 57026
Brabetz V. 58570
Brace A. W. 58024
Bradley R. A. 59048
Bradley R. C. 56907
Bradshaw W. 57204
Brady C. T. 59544
Braekkan O. R. 56421
Braid P. E. 58523
Brandeis J. 59673 П
Bränden C. I. 56497
Brandstätter-Kuhnert M. 56735
Brandštetr J. 57209, 57115, 57142
Brannon H. R. 57021
Brascher D. M. 57778
Brasiūnas V. 57643
Braude E. A. 57373
Braun G. 56677
Brecht W. 59525, 59529
Bredereck H. 57430
Brehmer T. E. 56872
Breil G. 57973 П
Breitenbach J. W. 59748
Brenig W. 56363
Brennan D. 56917
Brenner A. 58046
Breslau A. J. 59274
Breslow D. S. 59759
Bretschneider H. 57444
Brey M. L. 57523
Breyer H. 58135
Briant A. M. 59096
Bridger G. L. 57995 П
Brigando J. 56997
Brigoli B. 56795
Beingeland R. 56501
Bringi N. V. 57579
Brinkmann K. 58812 П, 58814 П
Broad W. C. 57114
Brochhagen F. 59347 П
Brockmann H. 57647
Broda E. 57663
Broder J. D. 56487
Broekema J. 56502
Brogdon J. E. 58530
Broida H. P. 56778
Brooks F. R. 57289
Brooks J. S. 58503
Brown B. F. 58041
Brown H. D. 58960
Brown H. R. 58597
Brown J. C. 59519
Brown J. N. 59539
Brown R. A. 56922
Brown W. B. 56638
Bruce R. E. 57769 П
Bruce W. F. 58462 П
Brückner G. 59073
Brügel W. 59704
Brugger F. 59379
Bruin F. 56593
Brüniche-Olsen H. 57718
Brunstrum L. C. 58739
Brushwell W. 59367
Brutcher F. V. 57560
Bryan G. M. 56786
Bryce-Smith D. 57325
Brydson J. A. 59243
Bryner L. C. 57956
Buchanan A. S. 56950
Buchanan J. G. 57541
Büchi J. 57423
Buchta E. 57461
Buckley D. 57415
Budeanu C. H. 56332
Budnikow P. P. 58243
Bueche A. M. 59322 П
Buell B. O. 57734
Buerger M. J. 56589
Bulczyńska L. 59382
Bulger W. H. 59521
Bulkley C. W. 59260
Bulušek J. 57232
Bunge W. 59327 П, 59328 П
Buntner E. 57955
Burbank J. 58002
Buré J. 59050
Burg A. B. 57509
Burgemeister W. 56976
Burkhard W. J. 56854
Burkhardt C. C. 58509
Burman A. R. 58019
Burnett F. J. 59364
Burr J. G. 57333 К
Burth K. 59666 П
Burton S. A. C. 57836 П
Buša J. 56678
Busnelli A. 58906
Buss J. H. 56755
Bustin N. L. 59608 П
Butement F. D. S. 56623
Butta E. 59731
Butterworth B. 58140
Butterworth C. E. 59520
Buu-Hoi N. P. 57450

C

Cabannes-Ott C. 56439
Caccia Bava A. M. 59153
Cachia M. 57401
Caglioti L. 57555
Caglioti V. 56437
Caillére S. 57078
Cailleux A. 57032
Cais M. 57574
Caldwell J. R. 59314 П
Calkins G. D. 58245
Calleja Carrete J. 58228
Calotă M. 58620
Călușaru A. 58059
Calvin G. 57003
Cameron A. 56896
Cameron E. N. 57040
Camp A. T. 58718
Campanile V. A. 57289
Campbell J. E. 58245
Cañas Rodrìguez A. 57542
Cann J. R. 56922
Cannon C. G. 56470
Cantarel R. 57392
Cantor S. 56663
Capell R. G. 58763 П
Capriotti A. 59147
Caramazza R. 56849
Carassiti V. 56466
Carbon J. A. 57616
Cardani C. 57642
Carhart R. L. 58827 П
Carlsson C. G. 57290
Carlsson K. E. 59566
Carlstrom D. 56480
Carlton C. H. 58718
Carmack M. 57583
Carpino L. A. 56451
Carrara G. 58457 П
Carroll R. J. 58737
Carson A. S. 56657
Cartz L. 56609
Casinovi C. G. 57585
Castagne M. R. 59569
Castellani P.F.F. 57735П
Castellanos E. F. B. 58917 П
Castle J. E. 58315 П
Caswell R. L. 58527
Caterson A. G. 57796
Cats H. 58528
Catton N. L. 59436
Cecchini M. A. 56743
Čelechovsky J. 57211
Cerrai E. 56795
Chakrabarty M. M. 58880
Chang C. T. 57386
Chang G. M. C. 57378
Chang Chi-chiek 57418, 57421
Chang Yan Po 57693
Chang Yuan-lung 57043
Chapiro A. 59747
Chapman D. 56955
Chapman J. 56862
Chapman H. R. 59150
Charatis G. 56405
Charlet E. M. 58751 П
Charlett S. M. 59128
Charm S. E. 59039
Chase F. A. 59232 П
Chaston I. R. M. 57681
Chatt J. 56440
Chatten C. K. 59466
Chatterjee A. 57379
Chatterjee A. 57554
Chaudhury A. M. 59615
Cheema L. S. 58519
Chen F. C. 57386
Chen Shih-wei 56816
Chen Yushin 58526
Cheronis N. D. 57230
Chesnut D. B. 56455
Chezaud J. 59669 П
Chiang R. 59717
Chiarlo B. 57260
Chiesa L. 57262
Chikayama A. 56394
Chin Cheng-sheng 57361
Chiurdoglu G. 57551
Chi Yuoh-fong 57470, 57472
Cholnoky L. 57599
Chopin J. 57630
Choubert B. 57045
Christ W. 59645
Christensen B. 57364
Christenson L. D. 58516
Christian C. G. 57440
Christian J. W. 56686
Chrząszczewski J. 56736
Chrzczonowicz S. 59760
Churchill J. W. 58308 П
Chü Te-hao 57421
Ciaccio L. L. 57252
Čihalik J. 57113
Ciporin L. 56420
Cislak F. E. 58375 П
Claesson S. 57283
Clar E. 57463
Clark H. A. 59286
Clark J. d'A. 59544
Clark R. A. 59441
Clark R. E. D. 57135
Clark S. P. 57282
Clarke D. D. 57625
Claus W. 59029 П
Cleland R. L. 59716
Clements R. W. 58836
Clifton P. V. 58632
Coates G. E. 57003
Cobb R. V. 59592 П
Cockerham R. G. 58658
Coe R. R. 58525
Cohen L. 58792 П
Cohen S. M. 59276
Coillie L. V. 59198
Cole A. R. H. 56449
Cole J. W. 58479 П
Cole W. H. 57673
Coleby B. 59035
Coleman L. J. 59396
Colin G. 57010
Collin B. W. 58219 П
Collin J. 56751
Colomb P. 59657, 59690
Colyer C. C. 58713
Conia J. M. 57319, 58317 П
Conway J. G. 56387
Cook J. W. 58501
Coonradt H. L. 58369 П
Cooper A. 59296
Cooper J. C. 56784
Cooper W. 59778
Coover H. W. 59314 П
Copet A. 57551
Corbett J. D. 56854
Corbiere J. 58045
Corddry G. W. 59376
Corradini P. 56499
Corrales Zarauza J. A. 58607
Corran P. G. 56592
Corrodi H. 57634
Corudolo I. 58423
Corvetto A. 59009
Cosslett V. E. 57273
Costilow R. N. 59102
Costolow J. J. 57992 П
Cottle D. L. 58818 П
Cotton F. A. 56404
Cotton R. H. 59067
Coughlin F. M. 59102
Coulon R. 56436
Courtade M. 59218
Coussemant F. 56765
Cowan C. B. 58511, 59515
Cox G. F. 57325
Cox H. C. 57635
Cox J. A. 58496
Cox R. P. 57922
Crabb T. A. 57372
Cragoe E. J. 57405
Crahmer H. 57577
Craig J. G. O. 58499
Cram D. J. 57304
Cramer F. 56940 К
Crancher D. W. 58690
Crandall H. C. 59596 П
Cranker K. R. 59274
Creff R. 59017
Cremer J. 56977
Cremonini G. 59123
Crestfield A. M. 56918
Cripps H. N. 57366
Crookshank F. T. 58802 П
Crossley M. L. 58396 П
Cruickshank E. H. 56927
Csürös Z. 57600
Cullen J. M. 56909
Cummings R. 57729 П
Cunneen J. I. 57328
Cunningham B. B. 56387
Curien H. 56585
Curry R. P. 57235
Curry S. W. 58687
Curtiss B. R. 57034
Cusic J. W. 58444 П
Custers J. F. H. 56524
Cwilich R. 58497
Cyrot J. 59620
Cyvin S. J. 56398
Czerepko K. 57242
Czerwony G. 56446
Czetsch-Lindenwald H. 58422
Czikk A. M. 57984 П

D

Daesslé C. 57549
Dagel Y. 59568
Dallinga G. 56771
Dal Monte D. 56417
Danchsázy G. 58626
Dane-Thomas D. J. 56579
Danguy L. 57130
Daniel S. S. 57139
Daniel W. A. 58722
Daniels W. 59217
Danjard J. C. 59726
Das Gupta N. N. 58610
Daubert B. F. 56895
Daughtry A. C. 57021
Dave F. S. 57120
Davey W. 57406
David N. A. 58435
Davidson W. L. 59502 П
Davies C. B. 58826 П
Davies L. 57865
Davis A. D. 57286
Davis A. N. 58500
Davis J. G. 59132
Davis J. W. 58511
Davis M. 57427
Davis R. E. 56413

Davisson J. W. 56475
Dawkins K. 58074 П
Dawson J. K. 56711, 56721
Dawson T. P. 57517
Day R. A. 56890
Deal C. H. 58776 П, 59777 П
Dean R. S. 58088 П
Deckenbrock W. 58967
Decker G. C. 58529
Dedert W. G. 59539
Deeg E. 58179
Deeley C. W. 59492, 59736
Deemter J. J. 57719
De Fries T. 56891
De Haan A. 57924 П
Dehmel P. 57106
Deibner L. 59016
Delatre-Wegner K. 57855
Delavault R. E. 57027
De Leone R. 57919
Delépine M. 56327
Dell R. M. 56906
Della Pergola G. 56581
Demeur M. 56377
Demott B. J. 59124
Dempsey D. F. 57275
Dempsey M. 59685
Denss R. 57638
DePew L. J. 58491
Derby R. E. 59662
Dereń J. 56793
Derkosch J. 57590
De Rosa T. 59009
DeSchane D. L. 57771 П
Desfossez P. 58623
Desnuelle P. 56338
Dessy R. E. 57300
DeTar D. L. F. 56451
Deutschmann E. 59524
Deutser A. J. 58802 П
Déverin L. 56587
Devreux A. 58990
Dey A. K. 56987
Dhatt M. S. 58519
Diachishin A. N. 57860
Diamond H. 58798
Dibeler V. H. 56397
Di Bois J. H. 58128
Dichter J. 58208 П
Dickmann S. 58691
Diddens A. N. 56370
Dieke G. H. 56529
Diekmann H. 57965 П
Diener W. 56983
Diesel S. 59317 П
Dietrich A. 57933 П
Dietrich W. 58809 П, 58815 П
Dietzel A. 58197
Dillender R. D. 58129
Dimroth K. 57298
Dinger K. 58178
Dippel W. 57757
Ditman L. P. 59095
Dittmar G. 57437
Dixon J. 58353 П
Djerassi C. 57571, 57580, 57607, 57608
Djokić S. 57478
Dlouhy R. M. 59534
Doan A. S. 56729
Dobáš J. 57432
Dobbener R. 56709
Dobovišek B. 58662
Dobozi O. K. 58386
Dockendorff R. L. 57934 П
Dodge G. W. H. 59275
Dodgen D. F. 57439
Doede C. M. 57292
Doehlemenn E. 59319 П
Doerffel K. 57107
Doering W. E. 57374
Doherty D. G. 57310
Doherty L. R. 56405
Doi K. 56479
Dolejš L. 57552
Doležal J. 57187
Dolliver M. A. 58341 П
Domagk G. 58463 П
Donahue D. J. 58083 П
Donaruma L. G. 58371 П
Donn B. 57016
Dono T. 57181
Donovan J. 57699
Dorer M. 58432
Dorinson A. 58727
Dornte R. W. 56742
Dorsey W. S. 57440, 58782 П
Döry I. 56805, 57532
Doty J. M. 59069
Doucet Y. 56655
Dow R. 58086 П
Doyle C. D. 59244
Doyle C. M. 57743 П
Dragan C. 56352
Draley J. E. 57785
Drake W. B. 57698
Drechsel E. K. 58372 П
Drefahl G. 57297, 57399, 57449, 57566, 57567, 57577
Drehmann U. 57525
Dreisbach P. F. 58396 П
Drumm M. F. 59275
Dryden I. G. C. 58606
Drysdale R. F. 57836 П
Dubansky A. 57081
Dubois D. K. 59067
DuBrow P. 59385
Duckwald C. S. 59244
Duckworth W. H. 58131
Duc-Maugé C. 56727
Dudman R. K. 59231 П
Duffy W. E. 57180
Dugan L. R. 58877
Duke F. R. 56729
Dunbar R. E. 57229
Duncanson L. A. 56440
Dukley W. L. 59125
Dunlap I. R. 59550
Dunlap R. D. 56691
Dunlop P. J. 56839
Dunn H. E. 58088 П
Dunn P. A. 57819, 59398
Dunston S. 57415
Dupuy P. 59015
Durand J. H. 57093
Durant L. G. 59531
Duriez M. 58702
Dutt S. 58554
Dutta A. B. 56916
Dutta A. K. 56605
Dutta D. 56933
Duval C. 57205
Düwel G. 58710
Dyall L. K. 56472
Dybalski J. 59385
Dye W. T. 58538 П
Dykes F. W. 57278
Džinleski B. G. 59164

E

Eakin R. E. 57474
Eastabrook J. N. 56519
Eaton S. E. 58080 П
Eaton S. L. 58922 П
Ebert H. 57973 П
Eckart R. 59696
Ecker E. E. 56335
Eckert G. 57782
Eckert G. W. 58820 П
Eddy C. O. 58489
Edgecombe F. H. C. 56817
Edgell W. F. 56428
Edgerton W. H. 57506
Edström J. O. 57979 П
Edward J. T. 56464, 56921
Edwards C. 58151
Eeckhaut R. G. 59061
Eggers H. 57647
Eggert J. 56835
Eggertsen F. T. 57239
Eibl J. 59668 П
Eichelberger R. 56786
Eichhoff H. J. 57128
Eigen H. 58247
Eisler M. 57570
Elbel K. 59779
Elias D. P. 56492
Elins H. S. 58590
Ellenburg J. Y. 57161
Elliott Q. 58718
Elliott R. M. 56711
Ellis D. G. 58085 П
Ellzey S. E. 57426
Emde H. 58448 П
Emmerson R. G. 57460
Endermann F. 58595 П
Endö M. 59487
Endo Y. 57154
England D. C. 58371 П
Englert R. D. 58920 П
Engley F. B. 58420
English L. L. 58514
Enkvist T. 58832
Eppler W. F. 58174 П
Epstein A. 58550 П
Epstein A. A. 59233 П
Epstein L. M. 59769
Ercoli A. 58477 П
Erdey L. 57132
Erdey L. 57174
Erdey L. 57280
Erdey-Gruz T. 56881, 56882
Erdös E. 56692, 56840, 56841
Erdös P. 56372, 56374
Erickson J. G. 58323 П, 58821 П, 58822 П
Ernsberger R. E. 59662
Ernst H. 58919 П
Ernst T. 58102
Erskine A. M. 59378
Ettinger M. B. 57846
Eugster C. H. 57636, 57637, 57638
Euler H. 57340
Evans E. F. 57535
Evans J. B. 56626
Evans J. G. 59648
Evans L. P. 58748 П
Eveleigh J. W. 57766 П
Evett T. W. 57184
Ewbank N. M. 58245
Ewing H. 59674 П
Eyring H. 56803

F

Facy L. 56964
Fahlstrom G. B. 58849 П
Faivre R. 56716
Falck M. 58550 П
Falecki J. 57417
Fancher L. W. 58539
Farkas E. 57568
Fasciati A. 58392 П
Fasman G. D. 57620
Fathy Ahmed Abd Elhafez 57304
Favre H. 57549
Fazakerley H. 57555
Fazekaş A. 58196
Fearn N. S. 58103
Fedynsky O. S. 57695
Fehér F. 56977
Feichtinger H. 58340 П
Feilchenfeld H. 56471
Fejes P. 56903
Feldman C. 57161
Feldman S. 56783
Feldman T. 56432
Feller R. L. 59361
Felton G. E. 59225 П
Feltz A. 56989
Fensham P. J. 56792
Fenske M. R. 58765 П
Fenton F. 59178
Ferguson L. M. 57703
Ferrel R. E. 59223 П
Ferris J. P. 54583
Ferris S. W. 58743 П
Feuge R. O. 58889
Feuvrais L. 56371
Ficalbi A. 56897
Fichtner W. 57856
Fikentscher H. 59316 П
Filler R. 57306
Filotti A. 58691
Finch G. I. 57720
Findeis A. F. 56891
Findeisen G. 56703
Finke H. L. 56468
Finkelstein M. 56773, 57374
Fiordalisi F. M. 58446 П
Fiorentini M. C. 57023
Firth J. W. 59609 П
Fischer F. 57399
Fischer P. W. 57837 П
Fischer T. 56567
Fišer F. 59025 К
Fisher E. G. 59306 К
Fisher H. L. 59433
Fisher J. R. 57605, 59052
Fishman G. 57561
Fitch F. T. 58324 П
Fitzgerald D. C. 57474
Fiumara A. 58707
Flahaut J. 59282
Flaschka H. 57114
Fleck F. 58399 П
Fleischer K. 59696
Fletcher A. C. 59372
Fletcher M. H. 57123
Flitcroft T. L. 56653
Flom D. G. 59737
Florea O. 58619
Flory P. J. 59729
Fodor G. 57582
Fodor J. 57317
Fogarasi B. 57958
Fohlen G. M. 59362
Földi A. 57433
Földi T. 57433
Földi Z. 57433
Folkers K. 57609, 5761
Folta Z. 58846 П
Folwaczny H. 59586 П
Fontanelli R. 58870
Foote G. E. 59121
Forbes J. W. 57288
Ford J. 57328
Forkel W. 58102
Förland T. 56493
Forster H. K. 57710
Fořtová J. 59184
Foss O. 56495, 5649 56501
Foss J. G. 56803
Foster D. 58140
Foster W. E. 57413
Fouché R. 58562
Fowkes F. M. 56957
Fowler R. G. 56894
Fowles G. W. A. 57006
Fox A. L. 57977 П
Fox S. V. 57975 П
Franchi P. 59576
Franguelli L. 59012
Frank C. E. 58360 П
Frank W. 59117
Franke E. A. 58192
Franke J. I. 58171
Franklin J. L. 56397
Franz K. 58176 П, 59
Franzosini P. 56846
Freed S. 56422
Freeman S. E. 58841
Freimuth U. 59044
Freund M. 58701
Frey F. E. 58757 П
Freytag H. 59347 П
Fried V. 56746
Friedenberg R. 57617
Friedlander P. H. 595
Friedrich H. 58319 П
Friedrich H. 58825 П
Fries D. 58326 П
Frischbier E. 59299
Frissell W. J. 59289
Fritz H. 57584
Frohberger P. E. 5854
Frost F. H. 59600 П
Frutiger F. 57962 П

Fry J. L. 59167
Fuchs O. 58486 II
Fuger J. 57005
Fujii K. 57471
Fujii S. 57624
Fujii Y. 57622
Fujikawa F. 59212
Fujinaga T. 57124
Fujino Y. 57641
Fujisawa S. 56834
Fujise S. 57467
Fujita H. 59200
Fukui K. 57641
Fuliński A. 56845
Fuller J. A. 58367 II
Fuller W. R. 59359
Funke W. 59763
Fuoss R. M. 56843
Furlenmeier A. E. 57576
Furst A. 57487
Furusho K. 56572
Furuya S. 59730
Furuzawa Y. 59452
Fuschillo N. 59727
Fusco V. C. 58301 II
Fuse T. 57888
Futama H. 59776
Fye R. E. 58507

G

Gaál G. 57594
Gabrielli G. 56897
Gachot J. 59339 II
Gad G. 57841
Gafner G. 56507
Gagliardi E. 57144
Gahan J. B. 58500
Gál D. 56758
Galinos A. G. 56974
Galinovsky F. 57590
Galiński K. 58901
Gallo G. G. 57262
Galloway E. C. 58376 II
Galzy P. 59014
Ganguly S. K. 57261
Gardeniers P. P. 58356
Gardinier J. P. 57996 II, 57997 II
Gardner K. J. 58948
Garland R. B. 57562
Garner C. S. 56998
Gartner K. 59561
Gascoigne R. M. 56645
Gáspár R. 56378
Gasparič J. 57228
Gasperin M. 56585
Gates J. W. 57760
Gates J. W. 58590 II
Gattow G. 56489, 56494
Gauhe A. 57544, 57547
Gauss W. 58463 II
Gauthier P. 58646
Gavanda L. 57866
Gearhart W. M. 58878
Gebauer K. 58092 II
Gebhardt J. 56908
Gehlen K. 58102
Geier R. G. 58765 II
Geiseler G. 58734
Geißler K. 56715
Geister C. H. 59691
Gellerman J. L. 58876
Gellert H.-G. 58349 II
Gellings P. J. 57776
Genie G. V. 58954
Gentner W. 57030
George D. 59265
Georgescu N. 58141
Georges-Louis Castelain 58742
Gerloff W. 58924 II
Gerold C. 57570
Gerosa V. 58433
Gerson M. M. 59397
Gessler A. M. 59440
Gharpurey M. K. 59721
Giachetti E. 59758
Gianetto A. 57711
Gianformaggio F. 59027 K
Giang P. A. 58527
Giani M. 57597
Gibb T. R. P. 56481
Gibson F. C. 56784
Giesbrecht E. 56743
Giguère P. A. 56435
Gilbert W. 58145
Giles C. H. 56896, 56909
Gilling E. A. 59152
Gillois M. 56847, 56848
Gilman H. 57503—57505
Gilson P. C. J. 57774 II
Ginsburg D. 57574
Giolito S. L. 58542 II
Giovannini E. 57101
Giraitis A. P. 57976 II
Girelli A. 58673
Girifalco L. A. 56538
Giirod E. 57638
Givulescu J. 58141
Gladych J. M. Z. 57400
Glatz G. 56953
Gleason A. H. 58797 II
Glemser O. 56438
Glick H. S. 56781
Gloyer S. W. 58841 II
Gložić B. 59689, 59693
Gobat A. R. 57971 II
Gofton B. F. 57373
Goldenson J. 58792 II
Goldshlak L. 56574
Goldstein L. 56597, 56666
Göllner R. 57436
Golub M. A. 59544
Golz H. H. 58532
Gommel G. 56610
Gompper R. 58378 II
Gonaway H. L. 58203
González A. G. 57557
Goodenough J. B. 58127
Goodhue L. D. 58545 II
Goodman I. 57626
Goodman L. 57353, 57507
Goon E. J. 56481
Gordon K. F. 57717
Gordon M. 59774
Gore R. T. 58061
Gorin G. 56415
Gorin M. 58304
Goris P. 57180
Gorman M. 57580
Gorochowsky J. N. 58588
Gorton H. C. 56586
Gose E. E. 57694
Goto H. 56390
Goto S. 57903
Götte E. 59675 II
Gottfried J. 57166
Gottschalk G. 57106
Göttsche E. A. 59066
Gottstein W. 57565
Götze G. 59080
Goudot A. 56393
Gould C. W. 57507
Govindachari T. R. 57595, 57596
Govindan K. P. 59297
Gozzini A. 56593
Gracián J. 58861, 58871, 58881
Graham D. McL. 56460
Graig W. 58537 II
Graliński M. 59628
Grams E. 59254
Granger R. 57375, 57447
Granlund P. 59572
Grant K. 58157
Grantham R. L. 59739
Gräser H. 58418
Grassl G. 58806 II
Grassmann P. 57697
Graul E. H. 57881
Gray K. R. 59588 II
Greenberg S. 57785
Greenblau N. 59023
Greene F. D. 57320
Gregory W. A. 58440 II
Greifer B. 56784
Grekel H. 58773 II
Grenfell T. C. 57252
Griesheimer R. N. 59564
Griesing F. 57966 II
Griesshammer H. 56996
Griffel M. 56647
Grillot G. F. 57524
Grimal M. 58138
Grimes W. R. 56663
Grimm H. 59573
Grimme W. 58448 II
Grindrod P. E. 59142
Grob C. A. 57371
Grodzinski P. 58162
Groennings S. 57239
Grogan C. H. 58459 II
Groh R. H. E. 58026
Groschopp H. 59488
Großdorfer K. 57885
Grossman J. J. 56998
Grote B. 58867
Grotelüschen K. 59081
Grozier A. 56603
Gruber T. 58669 II
Gründel K. 57508
Grundy M. E. 57321
Gruntfest I. J. 59278
Grzegorzewski W. 58268
Guadagni D. G. 59098
Gudheim A. R. 57699
Gudriniece E. 57466
Guéguen H. 56822, 56837
Guenst W. 58078 II
Guest H. R. 58332 II
Guillemin C. 57037
Guinet M. 59082
Gulinsky E. 59402
Güllich F. 57461
Gulyas E. 57011
Gündel W. 58361 II
Günther K. G. 58207 II
Gutierrez Contreras M. 58695, 58696, 58697
Guy J. 56463
Guzmán G. M. 59761
Gwóźdź R. 57800
Gyllenberg H. 59043

H

Haas H. C. 59712
Haber J. 56793
Häberli E. 57219
Habernickel V. 58329 II
Hablínski J. 58858
Hach Z. 58407
Hachihama Y. 59766
Hackerman N. 59594 II
Hackmann C. 58463 II
Haendler H. 58409
Häfliger F. 57638
Hafner K. 57436, 58351 II
Hagberg S. 59060
Hagenström U. 58564
Haigh G. 56560
Hajós Z. 57317
Hakkila E. A. 57002
Halász I. 56900
Hall G. R. 57015
Hall L. M. 57376
Halmos M. 57589
Halpern O. 57607, 57608
Halsall T. G. 57555
Ham R. G. 57474
Hamada T. 59540
Hamann K. 59763
Hamano K. 58121
Hamatani K. 57471
Hambly A. N. 56472
Hamilton J. B. 59762
Hammer G. G. 57343
Hammer H. F. 58466 II
Hammerle W. G. 56604
Hammond A. E. 59191
Hampel G. 59056
Hampton A. 57628
Hänlein W. 58216 II
Hannah J. C. 58754 II
Hannig E. 58409
Hanok M. 59466
Hansen G. D. 59605 II
Hansen J. 57226
Hanson H. P. 56404
Hanuš Z. 56662
Hanzlík M. 59368
Hanzlík V. 59368
Hardegger E. 57633, 57634
Hardy J. L. 58547 II
Hare N. 58651
Hargreaves M. K. 56465
Hari K. 57468
Harlan F. 58578
Harlow P. A. 58520
Harman D. 58798 II
Harmon L. G. 59146
Harrell A. G. 58704
Harris E. E. 58322 II
Harris E. W. 59393
Harris G. S. 57512
Harris R. 59053
Harris V. C. 58768 II
Harrison J. T. 59567
Hart F. A. 56440
Hart P. 57759
Hartert E. 56438
Hartman L. 59163
Hartmann F. 57972 II
Harvey J., Jr 57583
Harvey K. B. 56435
Harvey R. B. 56442
Harvey T. L. 58491
Harwood R. F. 58510
Hasegawa H. 59452
Hashimoto A. 57689
Hashimoto S. 57497
Hashitani H. 57183
Haslam J. 59762
Hass H. B. 58934
Hassel G. 57510
Hasselquist H. 57340
Hastings A. G. 59739
Hata N. 56418
Hatoyama G. M. 56456
Hattori K. 57154
Hattori S. 59097
Haug A. 59715
Haug J. R. 59560
Hausam W. 59655
Hauser C. R. 57307—57309, 57388, 57389
Havighorst C. R. 59182
Havinga E. E. 56502
Havíř J. 57115, 57142, 57209
Hawthorne M. F. 56760
Hayes R. 59250
Hayes W. J. 58531
Head J. D. 58380 II
Healy J. W. 58303 II
Heckert R. E. 58330 II
Heijboer J. 59768
Heil A. 59352 II
Heilbronner E. 57284
Heinanen P. 58437
Heinze R. 58795 II
Held F. J. 58320 II
Hellin M. 56765
Hellwege K. H. 59709, 59732
Helmbold P. A. 59340 II
Helmer W. D. 58334 II
Hemmi H. M. 59676 II
Henbest H. B. 57415
Henderson S. T. 56531
Henecka H. 58449 II
Hengstebeck R. J 58752 II
Henkel E. 58319 II
Hennig B. 58307 II
Hennion G. F. 57499, 57500
Henry J. L. 58067
Hentrich W. 59326 II
Hepp H. J. 58757 II
Herbstein F. H. 56507
Herdtle G. 58092 II
Herele L. 59323
Herling F. 56445
Hernandez Varea E. 59103
Herniman P. D. 57015
Hérold A. 57010
Herout V 57552
Herrero Lancina M. 57119

Herrington K. 56908
Herrmann A. G. 57131
Herrmann A. J. 57684
Hersh R. T. 56945
Hershberg E. B. 57570
Heslinga L. 57359
Heß F. 57739 II
Hess K. 59538
Heuvel W. 56939
Heymes R. 58338 II
Hibbits J. O. 57224
Hickey F. D. 59228 II
Hickman K.C.D. 58322 II
Hicks E. W. 59172
Higalgo A. 56453
Higgins W. F. 57815
Hignett T. P. 57987
Hiiro K. 57194
Hildebrand J. H. 56844
Hill D. 58177 II
Hill J. A. 58467 II
Hill P. 58793 II
Hill T. L. 56594
Hinds G. P., Jr 59563
Hinrichs L. 57728 II
Hinzpeter A. 57279
Hirai E. 57691
Hirai M. 56542
Hiramatsu T. 57797
Hirsch J. H. 58750 II
Hirschi T. 59369
Hitosa Y. 59212
Hix A. H. 57751
Hixon F. E. 59388
Hobler T. 57692
Hochheiser S. 57198
Hodges R. 57541
Hodgkins C. R. 57226
Hoeke F. 58528
Hoeven M. G. 57606
Hofer K. 59676 II
Hoffman C. W. W. 56411
Hoffman F. W. 57511
Hoffman H. 57510
Hoffman J. D. 56515
Hoffman K. R. 59286
Hoffmann P. 56767
Hoffmann T. 57805
Hofmann C. M. 58396 II
Hofmeier H. 57913 II
Hofstra A. 56853
Hogan R. J. 57821
Hogenkamp H. 59516, 59549
Hogsed M. J. 58343 II
Hogue D. 59096, 59178
Hohenschutz H. 58337 II
Hojnacka A. 57245
Holbert M. L. 56368
Holer J. 57211
Holker J. R. 59616
Holl R. 57422
Holland H. D. 57034
Holliday R. D. 58067
HollingsworthC. A. 57300
Hollis Hallett A. C. 56606
Holly F. W. 57609, 57610
Holmes G. E. 58579
Holtschmidt H. 59324 II, 59347 II
Holznagel W. 56890
Honda M. 59730
Honjo G. 59728
Honjo M. 57651
Honma K. 59575
Honn F. J. 58730
Hook E. O. 58715
Hoon R. C. 57850
Hopff H. 59240
Hopkins A. R. 58507, 58512
Höpner T. 59508
Hoppe R. 56988
Hoppe W. 57841
Horii Z. 57419
Horike K. 58958
Horiuchi H. 57301
Horn L. F. 59659
Horne R. W. 57273
Horner L. 57362, 57367, 57510
Horning C. H. 59362
Horváth Z. 57958
Horwitz J. 57306
Hosler C. L. 56574
Höss E. 59331 II
Hossenlorr I. A. 56468
Hotovy R. 58475 II
Howard A. 59172
Howard C. G. A. 57286
Howard R. E. 56556
Hoyningen-Huene E. 57075
Hrabal Z. 59263
Hrvoj S. 59689
Hsiang Jen-sheng 56559
Hsü Wei-Hwa 57321
Hsu Wen-Tah 59102
Hubbard D. 56763
Hübler H. 59317 II
Hubmann O. 58670 II
Hudgens J. E. 57164
Hudlicky M. 57521
Hudson R. F. 56772
Huff G. A. 57278
Hugel G. 58290
Hughes C. H. 58665 II
Hughes E. C. 58715, 58780 II
Hughes W. R. 57826
Huisgen R. 57446
Huiskamp W. J. 56370
Hujsak K. L. 58773 II
Huldén B. 57696
Hummel F. A. 56535
Humphriss E. 59133
Huneck S. 57567
Hünig S. 57354
Hunt R. H., Jr 59279
Hunter G. 57152
Hunter R. J. E. 57810
Huq M. B. 59615
Hurlen T. 57790
Hurst D. A. 59266
Husain B. 59615
Husimi K. 56641
Hussein Sadek 56850
Hutchins J. W. 57773 II
Hutchison G. T. 57868 II
Hüter L. 58305 II
Huttleston R. 58561
Huyck C. L. 58427
Hyde K. R. 56975
Hypr I. 59175

I

Iannarone J. J. 59629
Iarosinschi-Drabic I. 59697
Ichikawa K. 57485
Ichioka Y. 57641
Idelson M. 57377
Idol J. D. 56416
Iense W. F. 58826 II
Iinuma H. 57195
Iitaka Y. 56505
Iiyama T. 57038
Ikeda Y. 58490
Iliescu G. 59559
Imai H. 59107
Imai T. 57186
Imai Y. 57914
Imaoka M. 56613
Imoto E. 57468
Imoto M. 59258
Inamorato J. T. 59670 II
Indelli A. 57824
Inglis F. 59523
Ingram L. P. 58692
Ingruber O. V. 59511
Inhoffen H. H. 57453
Inoi T. 57419
Inoue T. 56876
Ionescu M. 58618, 58619
Ionescu O. 58909
Irani K. S. 56671
Iritani N. 57206
Irvine J. W. 56533
Irving R. J. 56994
Irwin R. S. 56982
Isbell A. F. 58344 II
Iseda S. 57632
Isetti G. 56513
Ishibashi M. 57094, 57940
Ishida H. 58724
Ishigai S. 57689
Ishii 59484
Ishikawa M. 57502
Ishikawa S. 59196
Ishimoto K. 59258
Ito G. 57424, 57425
Itoh R. 56824
Itoh S. 57345
Ittyerah P. I. 57489
Iveseon H. T. 58926 II
Iwakura Y. 57471
Iwasaki M. 56402
Iyama M. 59107
Iyengar N. V. R. 59114

J

Jacinic G. 58872, 58873
Jackson D. E. 59293
Jackson J. E. 57756
Jacobi E. 58475 II
Jacobi R. 58215 II
Jacobs M. B. 57198
Jaffray J. 56573, 56669
Jager H. 59149
Jain S. K. 56909
Jakób Z. 56991
Jakobović V. 58585
Jakovics M. 58575
Jakubíček J. 56746
Jakubke D. 57148
Jalkanen M. J. 59583 II
James D. G. L. 57323
James D. M. 59366
Jambor J. 59391
Janata V. 57240
Jančić M. 59649
Jančík F. 57240
Janczewski M. 57448
Jander G. 56855
Janecke H. 58426
Janer del Valle C. 58884
Jänichen H. 58621
Janistyn H. 58581 II
Janke W. 56788
Janković S. 57844
Janot C. 56655
Janowitz H. C. 58577
Jansen M.P. J.M. 59028 II
Janz G. J. 56858
Járay J. 58271
Jarkovský L. 57521
Jaros S. E. 58797 II
Jarrige A. 58239
Jart A. 57365
Jaunin R. 57422
Jayme G. 59537
Jebsen-Marwedel H. 58178
Jedlicka H. 59350 II
Jedraszczyk H. 58913
Jeffries C. D. 56561
Jeffs A. R. 59762
Jeger O. 57555
Jelínek Z. K. 59303
Jenker H. 57501
Jenner E. J. 58314 II
Jennings G. P. 57685
Jensen D. C. 56574
Jenson R. 59590 II
Jephson A. C. 58040
Jeřabek V. 57921
Jeszenszky B. 56580
Jezl J. L. 58772 II
Jimano E. 57813
Jinnai J. 59776
Jirgensons B. 56968
Jochmann F. 58183
Johansen P. G. 56950
Jöhl A. 57619
Johnson C. E. 58790 II
Johnson J. M. 59209
Johnson R. T. 58306 II
Jonas G. Z. 58845 II
Jone R. 59154
Jones E. R. H. 57518, 57555
Jones J. M. 57879
Jones L. R. 57963 II
Jones R. H. 58542 II
Jones R. N. 56445
Jones T. R. 58263
Joos P. 58181
Joris G. G. 57936 II, 58354 II
Joshi R. M. 59752, 59753
Josien M. L. 56452
Joux J. L. 59106
Jubelt R. 57065
Julian P. L. 58479 II, 58926 II
Jumper C. F. 56930
Junghans W. 58734
Juon M. 58569
Juraić J. 59689
Jurkiewicz L. 58628

K

Kabuki S. 57998
Kadach P. 59621
Kaess F. 59319 II
Kaess G. 59172
Kaiser R. 59709, 59732
Kaiser W. J. 59675 II
Kakač B. 58430
Kakutani T. 57469
Kalk F. 57298
Kalousek G. L. 56509
Kamal A. N. 56373
Kamen M. D. 57924 II
Kamenický J. 57048
Kamenický L. 57047
Kametani H. 57903
Kaminski L. A. 57320
Kamiyama J. 58724
Kämpf G. 56912
Kamphenkel L. 59601 II
Kanclíř E. 58110
Kanics M. 58975
Kao Yee-sheng 57411
Kaplan G. 57072
Kapp R. 58455 II
Kapur S. L. 59752, 59753
Karaim T. 58222
Kärnä A. 59553
Karpel W. J. 58479 II
Kasemann E. 59338 II
Kass R. E. 59276
Kastel A. 58429
Kasten P. R. 57918
Katarki H. V. 58506
Katchalski E. 57620
Katerberg G. J. 57359
Kathrein I. 59041
Kato H. 58526
Kato S. 57329
Kato S. 57455
Kato T. 59723
Katz G. 56487
Katz T. J. 57578
Kaufmann G. 57437
Kaufmann H. P. 57349, 58918 II
Kauman W. G. 56924
Kawahara S. 57485
Kawarada A. 57648
Kawasaki H. 57615
Kawase Y. 57641
Kearns J. L. 57920
Kedzie R. W. 56561
Keefer E. H. 59729
Keenan R. G. 58236
Keenan W. J. 58213 II
Kehren M. 58915
Keilling J. 59020
Keim G. I. 59595 II
Keith P. C. 58791 II
Keller P. B. 57870 II
Kellner H. L. 59480

Kelso T. M. 57987
Kemball C. 56917
Kemper H. 59392
Kennard K. C. 57517
Kennedy T. J. 59468 П
Kenner G. W. 57398
Kenny A. W. 56628
Kern R. 59636
Kester E. B. 59223 П
Khalifa H. 57138
Khym J. X. 57310
Kidson E. B. 56347
Kiefer W. 58079 П
Kielhöfer E. 59013
Kienle P. 57276
Kienzl E. 59713
Kiessel M. 57354
Kihara Y. 58957
Kikerpill E. 58717
Kikindai M. 56856
Kikkawa S. 57397, 58729
Kikuchi T. 58879
Kilpatrick M. O. 57744 П
Kimberlin C. N. 58762 П
Kincannon C. B. 57293
Kindermann L. 56618
King J. G. 58598
Kingery W. D. 56348, 58124
Kirk G. B. 59611 П
Kirk V. M. 58512
Kirkwood J. G. 56922
Kirmse W. 57367
Kirsch H. A. 58291
Kirstahler A. 59326 П
Kishimoto A. 59200
Kissinger L. W. 57353
Kissman H. M. 57657
Kitamura H. 57648
Kitano Y. 56668
Kittel J. H. 57785
Kitunen M. 59011
Kiuchi S. 57723
Kiyoura R. 57929
Kjaer A. 57364, 57365
Kjell S. 59139
Klein D. 56999
Klein J. D. 58124
Klein J. J. 56781
Klein M. J. 56640
Klein R. 56752
Kleiner H. 59667 П
Kleinert T. N. 59534
Klemm K. H. 59505, 59527, 59528
Klemmer A. 57854
Klenck J. 59254
Kley W. 57030
Kliffmüller R. 59075
Kline D. E. 59736
Klingberg A. 59288
Klinkenberg A. 57719
Klobe A. H. 59358
Klose E. 56731
Klosse R. 57339
Klug H. P. 56500
Knauss E. 57452
Kniepkamp H. 57970 П
Knobloch E. 57240
Knorr F. 59036
Knorr G. M. 58534 П
Knowles E. C. 58820 П
Knuteson J. 57229
Kobayashi A. 57546
Kobe K. A. 58421
Kobinger I. 58429
Koch B. 56653
Koch J. 59003
Koch S. D., Jr 57327
Koch W. J. 58172 П
Kochi J. K. 57326
Köckritz P. 59078
Kodaira H. 56913
Koenig C. J. 58143
Kofford W. M. 57870 П
Kögl F. 57634, 57635
Kohler A. 59771
Kohler J. 56602
Kohlmeyer E. J. 56715
Kohlschütter H. W. 56912
Kohn J. A. 56487
Kojima M. 59207
Kojima R. 56402
Kokeš D. 59699
Kolařík Z. 57009
Kölbel H. 58385 П, 58655 П
Kolditz L. 56989
Kollgaard R. 58747 П
Kollmann F. 59545
Kolthoff I. M. 57124
Komaka 59105
Koncz I. 56790
Koncz-Déri M. 56790
Konishi K. 58389
Kono T. 57233
Konovalov A. 57234
Kontoyiannakos I. K. 56974
Kooistra L. J. 59592 П
Kool C. M. H. 58313 П
Koo Yi-chein 57361
Kopp G. J. 59535
Kopp J. 57697
Kopp M. 58923 П
Koppers H. H. 58649
Koppova E. 58407
Koren K. 56632
Körös E. 57236
Koryta J. 56888
Kosche H. 59585 П
Kostelac R. 58584
Koster C. 59193
Kotaka M. 59105
Kotásek Z. 59678
Kotík K. 59263
Kotlarski I. 57108
Kotrlý S. 57115, 57142, 57209
Kottenhahn A. 57430
Kottler A. 58411 П, 58450 П
Kouřím V. 57921
Kovács L. 57079
Kovács O. 57589
Kováts E. 57284
Kowalski J. 58605
Koyanagi M. 57929
Koyanagi T. 57714
Kōzai K. 59711
Kozak R. 58240
Kozánek V. 59162
Kozawa A. 56887
Kozioł K. 57692
Kożíšek R. 59184
Kráčmar J. 57253
Kramer A. 59048, 59095
Krämer H. 57453
Kramer P. R. 59514
Kraner H. M. 58175 П
Krapcho J. 58443 П
Kraus A. 59387
Kraus C. A. 56843
Kraus E. 57240
Krauspenhaar E. 58825 П
Krauss M. 56397
Krausz J. 58975
Kraut F. 57078
Krauze Z. 58195
Krebs T. M. 58685
Krejcar E. 57190
Krejzová E. 57163, 57214
Kressman T. R. E. 58566
Kretchmar G. 57713
Kretschmer K. F. 58987
Krieger H. 57402
Krimm S. 59710
Krimmel C. P. 58461 П
Krishnamurti D. 56430
Krishnaswamy N. 59297
Krodel W. J. 59594 П
Kröger M. R. 58667 П
Krogh-Moe J. 56493
Kronstein M. 59405
Kruckenberg W. 58536 П
Krüger A. 59117
Krüger F. W. 59177
Krzikalla H. 59309 П
Krzikalla R 57403
Kuba J. 57665
Kubát J. 59517
Kubelka V. 59683
Kubeš J. 58006
Kubo M. 59705
Kučera M. 58416, 59252
Kuchitsu K. 56403, 56467
Kudielka H. 56703
Kudrnovská-Pavlíková E. 57113
Kuemmel D. F. 56410
Kuessner W. 58475 П
Kühl G. W. 58210 П
Kuhn H. 58311 П
Kuhn R. 57539, 57544, 57547
Kühni F. 57740 П
Kulburn R. W. 59228 П
Kulp E. 58972
Kumada M. 57502
Kunde J. 57355
Kunze W. 59313 П, 59315 П
Kuphal K. 59732
Kupinić M. 58423
Kuprianoff J. 59033
Kuroda P. K. 56619
Kuroda Y. 59705
Kuroki N. 58389
Kurth R. 56639
Kurtz J. 57620
Kurz G. 59601 П
Kurzer F. 57496
Kušević V. 58438
Kushevics G. 56868
Kushi M. 59473
Küsters S. 58967
Kutepow N. 58337 П
Kutney J. P. 57580
Kutschinski A. H. 58533
Kutzendörfer J. 57921
Kuzmick J. F. 57978 П
Kytsçher И. 58965

L

Laberrigue-Frolow J. 56371
Labrecque G. C. 58498
Labussiére R. 58650
Łączkowski M. 59664 П
La Face F. 58559
Lafourcade S. 58998
Lahiri A. 58610, 58611
Lahmann E. 57886
Lahociński Z. 58688
La Lande W. A. 58534 П
Lambert J. D. 56592
Lambertsen G. 56421
Lambooy J. P. 57603
Lammle S. 59546
Lampe G. R. 59709
Lampert H. 59571
Lane R. E. 59600 П
Lang D. T. 57767 П
Lange F. 58204
Lange G. 56937
Lange H. 56952
Langejan M. 57258
Langer A. 58089 П
Lanneau K. P. 58751 П
Laos I. 57569
Lapin H. 57573
Larson T. E. 57847
Laschiver C. 58993
Lassner E. 57223
Lathrop E. C. 59581 П
Latty J. E. 59374
Lauria F. 57556
Laurie C. M. 56753
Laursen G. E. 59232 П
Lautenschlager H. 58319 П
Lavalle R 56377
Laverton S. 59145
Lavie D. 57645, 57646
Lavin E. 59276
Lavit D. 57450
Lawton E. J. 59322 П
Lawver J. E. 57960 П
Lazić S. P. 58997
Leary R. F. 58797 П
Lebowitz J. L. 56636
Leclerc E. 57862
Lecomte J. 56450
Ledzińska U. 56724
Leebrick J. R. 58360 П
Leeking P. 59178
Leet R. H. 58739
Lefort M. 56830, 56832
Legoux Y. 56923
Lehar L. 57247
Lehmann H. A. 56980
Lehmann W. 59667 П
Lehmann-Horchler M. 57445
Leibnitz E. 56342
Leider H. 56538
Lelyveld I. E. 59253
Lenoble J. 57264
Lent H. 57890
Lenyó L. 58583
Leopold L. 56529
Lepage Y. 57451
Le Poole J. B. 56512
Lepp H. 57039
Leroy R. 58100
Lesavre J. 59248
Leshin R. 58381 П
Leszczyńska A.
Lettre H. 57565
Leuner W. 58635
Levengood W. C. 56966
Lever A. E. 59304 К
Levey V. M. 57230
Leviant I. 58260
Levine B. 59425 П
Levitt B. P. 56780
Lewis A. H. 58925 П
Lewis J. S. 57988
Lewon J. 56317
Liang C. Y. 59706, 59710
Libermann D. 58460 П
Lichnowski M. 58535 П
Lichtenwalter G. D. 57505
Lichtman J. Z. 59466
Liddell H. F. 57158
Lidiard A. B. 56556
Lidov R. E. 58350 П
Liechti P. 57635
Liehn W. 57749
Liehr A. D. 56407
Liger C. 58136
Lim E. 59178
Limper A. F. 57976 П
Linch A. L. 58362 П
Lindemann M. 58966
Lindenmeyer J. 59344 П, 59504 П
Lindqvist I. 56497
Lindqvist L. 57283
Lindsay L. G. 57874 П
Lindsey A. S. 57400
Lingane J. J. 57281
Lin Lung Ching 57300
Linn C. B. 58312 П
Lipworth E. 56384
Lisner A. 56326
List P. H. 57644
Lister F. 58297
Lister M. W. 56652
Litoš F. 59184
Littmann M. E. 58173 П
Liu Chen-ku 57418
Lloyd D. H. 59389
Lobo J. 56728
LoCicero J. C. 58306 П
Lock J. J. 58356 П
Lodge W. C. 59556
Lofgren J. A. 58492
Lohse F. 57633, 57635
Lominac H. R. 58129
Long L. H. 56753
Longstreth M. O. 59281
Longuet-Higgins H. C. 56689
Loo I. G. W. 59159, 59160
Lopez A. 59209
Lorás V. 59543
Lorenz M. R. 56536, 56858

Lorenz W. 58449 П
Löschbrandt F. 59543
Lossing F. P. 56751
Lott W. A. 58443 П
Lotthammer R. 58807 П
Lotz R. 59320 П, 59321 П
Lovasi J. 58023
Lo Vecchio G. 57491
Lovreček B. 57957
Lovreček I. 57957
Loy G. 59424 П
Lübcke E. 59665 П
Lubeck D. G. 59403
Lüben R. 58779 П
Lubieniecka M. 59034
Lubowe I. I. 58572
Lucas J. 58147, 58148
Lucca L. 59143
Ludwig N. 58063
Ludwig W. 57362
Luetić P. 58295
Luft K. 57294 П
Lühr H. 58283
Lumme P. O. 56447
Luňák O. 58006
Lund L. M. 56596
Lunde K. E. 57715
Luther H. 56446
Luther H. 58812 П, 58814 П
Luthra G. B. S. 58611
Lüttringhaus A. 58379
Lutz D. A. 57244
Lyon A. M. 58451 П
Lyonnet J. 59625
Lyons L. R. 57969 П
Lytle W. O. 58211 П

M

Mabuchi T. 57688
Mcbee E. T. 56416
McBride B. V. 59414 П
McBride H. D. 57002
McBryde W. A. E. 57012
McClung R. M. 57769 П
McConnell H. M. 56462
McCormack R. H. 58480 П
McCullough J. P. 56468, 57227
McCune H. W. 57793
McCusker P. A. 57499, 57500
MacDonald D. 56786
MacDonald D. M. 57822
McDonald H. 57285
McDonald J. E. 56365
McDowall F. H. 59136
McElcheran D. E. 56818
MacEwan T. H. 56896
McEwen M. B. 56959
McGarr R. L. 58508
McGauley P. J. 57981 П
MacGee A. E. 57897
McGehee C. L. 58737
McGill G. E. 57034
McGillivray R. 59502 П
McGragor W. R. 57006
McGuiness E. W. 59298
Macháček V. 57921
Machnowska Z. 59652
McIlvaine R. L. 57726 П
McIntosh A. H. 58521
McIntosh P. 56905
McIrvine E. C. 56907
Mack G. P. 59335 П
McKee R. H. 59582 П
McKenna J. P. 58522
McKenzie J. P. 59428
MacKenzie K. W. 57908 П
Mackenzie R. C. 57082
McKinley J. B. 58756 П
McKinnis A. C. 58358 П
Mackor E. L. 56392, 56771, 56853
Mackowsky M. T. 58601
McLean J. O. 58726
McLean R. L. 57390
McLeod H. 58675
McMahon K. S. 58421
MacMullan E. C. 58686
McMullen W. H. 57252
McNabb D. G. 59271
MacNevin W. 57002
McQuarrie M. C. 58124
McQuistion W. E. 57353
McSpadden P. 58515
McTaggart F. K. 56823
Madison J. J. 57464
Maeda M. 58027
Maekawa E. 57443
Maekawa H. 57345
Maes E. 59074
Maffei S. 57477
Maga C. 59697
Magat P. L. 57583
Maggio F. 57001
Magot-Curvu P. 56644
Magrath D. I. 57628
Magyar M. 56794
Mahadevan T. D. 59186
Mahan J. E. 58374 П, 58465 П
Mahapatra G. N. 57493
Mahl H. 56956
Mahlman H. A. 56829, 56831
Mahon P. 59178
Maine P. A. D. 56737
Mair J. 57738 П
Maita J. P. 56517
Majaro S. 59256
Malát M. 57137
Malej J. 57851
Malkemus J. D. 58377 П
Malý J. 57921
Mamiya M. 57162
Mandelsmam S. 57126
Mangini A. 56417
Mangold H. K. 58876
Manley R. E. 58764 П
Mann F. G. 57489, 57518
Mannheimer H. S. 58930 П
Manning E. G. 58129
Manning P. P. 56820
Manolescu O. 58141
Manov G. G. 57666
Mansfeld H. 59603 П
Mansfield R. C. 58327 П
Mantovani G. 57823
Mapper D. 57225
Marchessault R. H. 59556
Marcus B. 58122
Marder M. 58795 П
Mariani E. 59012
Marinone A. 58428
Marion W. W. 59167
Märker R. 58201
Markova M. 57047
Marple S. 59563
Marsh P. B. 59612
Marshall C. W. 57569
Marshall W. W. 58342 П
Martel J. 57558
Martel J. 58861, 58871
Martienssen W. 56547
Martin E. W. 57583
Martin H. 58541 П
Martin M. M. 59765
Martin R. W. 59330 П
Martin W. B. 57616
Martinez Moreno J. M. 58884
Martynoff M. 56423
Maruyama T. 58389
Marvel C. S. 59744, 59765
Masamune T. 57484
Maselli J. A. 59063
Mashio F. 57329
Masler L. 57384
Masner L. 59678
Mason C. M. 56784
Mason J. T. 56481
Mason R. B. 58762 П
Mason S. G. 59533, 59556
Masoni S. 59123
Massonne J. 56971
Mastrangelo S. V. R. 56742
Matarasso-Tchiroukhine E. 57442
Mathieu-Sicaud A. 56510
Mathis J. S. 57018
Matijević E. 56899
Matoušek M. 58241
Matsubara H. 58505
Matsubara Y. 57550
Matsubayashi K. 59623
Matsuda S. 57397, 58729
Matsuhashi M. 56984
Matsumoto N. 56658
Matsuno T. 58008
Matsuoka K. 57467
Matsushita B. 59207
Matsuyama A. 58526
Matt S. 57676
Maue M. J. 59307 П
Mauranges P. 59168, 59173
Maurin A. 59267
Maurukas J. 57625
Mavrodineanu R. 58525
May D. R. 58353 П
Mayhood J. E. 56442
Maynard C. R. G. 59557
Maynard J. T. 57980 П
Mayne J. E. O. 59372
Mayo D. W. 57583
Mayor J. 59224 П
Mazuelos Vela F. 58884
Mazur R. H. 58478 П
Meade L. P. 57685
Meares P. 56927
Meditsch J. O. 57213
Meen R. H. 57503
Meerwein H. 57436, 57437
Meggers W. F. 56386
Mehltretter C. L. 57256
Mehra A. 59626
Meier H. 56537
Meierhans J. 59673 П
Meindl P. 57590
Meinhold T. F. 57893
Meinke W. W. 57140
Meinwald Y. C. 57305, 57473
Melamed S. 59597 П
Melandri M. 58433
Meline S. R. 57987
Mellbin B. 59633
Mellon M. G. 56410, 57235
Mende S. de 56923
Mendolia A. I. 58333 П
Menon C. C. 59742
Mensch F. 57436
Menzl K. 58133
Mer G. G. 58497
Mercier J. 57238
Merienne J. 58146
Merker D. R. 56895
Merker L. 58198
Mertens H. J. 58809 П, 58815 П
Messerly J. F. 56468
Mester L. 57531
Metlesics W. 57383
Metz F. I. 56538
Metze R. 58471 П
Metzger H. 58326 П
Metzger H. G. 58320 П
Meyer E. W. 58479 П
Meyer W. L. 57479—57481
Meyerhans K. 59273
Meyers N. F. 56652
Michaelis E. 57540
Michaels A. S. 59292
Micheel F. 56920, 57540
Michel M. 56651
Michelotti F. W. 59756
Michels J. G. 58472 П
Michelsen K. 57255
Michelson A. M. 57627
Miedema A. R. 56370
Mierzecki R. 56434
Mihelić F. 59211
Mikheyev M. A. 57695
Milanowski S. M. 59399
Milazzo G. 57263
Miler J. 58738
Miles D. H. 57504
Miletić S. 59137, 59151
Milisavljevic D. 58999
Milkey R. G. 57123
Millar N. S. C. 59404
Miller D. J. B. 59552
Miller G. L. 57953
Miller J. B. 57535
Miller J. E. 57898
Miller J. F. 57896
Miller J. J. 56769
Miller K. D. 58730
Miller W. T. 57327
Millman A. P. 57028
Mills J. R. 57982 П
Milojević M. 57844
Minczewski J. 57251
Minematsu Y. 59249
Mingot Lorenzo M. 58862
Minjer C. 58046
Minutilli F. 58863
Misch R. D. 56518
Mislow K. 57296
Missan S. R. 57252
Mitamura A. 59480
Mitchell T. J. 58991
Mitsui T. 56504
Miwa K. 58413
Miyashita D. H. 58516
Miyazaki S. 56892
Mizuguchi J. 56878, 58958
Mleziva J. 59368
Młodecka J. 57245, 57251
Moeller C. W. 56999
Moeller T. 57011
Moelter G. M. 59497 П
Moersch G. W. 5760[illegible]
Moes G. 58313 П
Moffitt W. 56407
Mohler J. B. 58056
Mohrmann S. 57445
Morký J. 57384
Molnár K. 56378
Molnár S. 57894
Molteni L. 57597
Monet G. P. 58364 П
Monfils A. 56443
Mönig H. 59775
Montes A. L. 58558
Montgomery C. W. 5875[illegible] П
Montgomery J. C. 593[illegible]
Montmory R. 56573
Moore D. A. 59293
Moore F. L. 57164
Moore R. G. D. 58591 П
Moore T. R. 57511
Moore W. A. 57846
Mora F. M. 58842
Moraly P. 59337 П
Moreau R. G. 57746 П
Morey G. W. 56973
Morgan P. 59305 П
Morgan R. S. 56480
Mori M. 57758
Mori T. 58629
Mori Y. 57594
Morinaga K. 57181
Morino Y. 56467
Morisawa K. 57485
Morita K. 57564, 575[illegible]
Morris R. C. 58798 П
Morrison D. C. 570[illegible]
Mortensen K. 58721
Mortenson E. N. 57[illegible]
Morway A. J. 58818 П
Moser V. J. 59597 П
Mosley N. B. 58131
Moster J. B. 59206
Motoi S. 58958
Motojima K. 57183
Motoyama R. 57468
Moyeux M. 58460 П
Moynihan R. E 56[illegible]
Mrás L. 57163

Mráz J. 56369
Mrázek J. 56960
Muan A. 58095
Mück E. 59699
Mudrak A. 58929 П
Mueller G. P. 58478 П
Mueller W. J. 59441
Muetterties E. L. 56986
Mukai S. 58108
Mukherji B. K. 56933
Mull W. 58705
Müller E. 57357, 58326 П
Müller E. 59324 П, 59325 П
Muller G. 57575
Müller H. 56976
Müller H. 57100
Müller J. M. 57581
Müller K. A. 56567
Müller W. 59593 П
Muniyappan T. 56851
Munkelt S. 59287
Murakami Y. 57468
Muraki I. 57194
Murakoshi M. 56936
Murata K. 59661
Murray M. A. 57398
Murray P. 58119
Murotani H. 56913
Murthi K. V. S. 59681
Murthy H. B. N. 59114
Musil F. 59187
Muth K. 57367
Muthu M. 59114
Muto G. 57162
Muxfeldt H. 57453
Mužík F. 57476
Mykaewaki K. 57199

N

Nadasy N. 58298
Nadhim Showki Abbul Wahab 58960
Nagahama T. 57546
Nagahara S. 56390
Nagai Y. 58724
Nagaki R. 57497
Nagasaka T. 58200
Nagase S. 56402
Nagy F. 56900
Naik R. M. 57640
Naiki K. 58390
Nakagawa G. 57181
Nakagawa H. 57686
Nakagawa S. 57926
Nakagawa T. 57241
Nakajima A. 59719
Nakajima J. 57502
Nakamori R. 57651
Nakata I. 57241
Nakata T. 57686
Natatani T. 56672
Naqvi S. M. 57306
Narayanan R. 58253
Nasipuri D. 57458
Nast R. 56996
Natarajan C. P. 59202
Natsume M. 57456
Natta G. 56499, 59758
Nau J. 57375
Nau P. 57375
Naughton F. C. 58480 П
Naves Y. R. 56450
Navias L. 58167
Nawa H. 57649—57651
Neeb R. 57191
Nee Jen-tou 57361
Nelson H. D. 58517
Nelson N. A. 57562
Nelson W. L. 58510, 58714
Nemcová D. 57240
Neri R. 57570
Ness O. W. 57771 П
Nesvadba H. 57590
Neu R. 58914
Neubauer G. 57298
Neugebauer W. 58595 П
Neuhaus A. 56659
Neumann C. 58214 П
Neuschäffer K. 59537
Neuss N. 57580
Nevell T. P. 59536
Newburg N. R. 59759
Newman A. J. S. 59557
Newmark P. 57626
Newland J. J. 59284
Newton A. S. 56833
Newton R. F. 56663
Nicolae M. 58122
Nicolescu I. V. 58909
Nielsen L. E. 59275
Nieuwenhuis J. 57360
Nightingale E. R. 57110
Niimi T. 56572
Nijman J. 577424
Nikitine S. 56546
Nimmo C. C. 59098
Nippe B. 57510
Nishibata K. 56672
Nishidá K. 57524
Nishihara H. 57036
Nishimura N. 57797
Nishimura S. 57468
Nishioka A. 59264
Nishiyama T. 56641
Nissilä E. 58437
Nistor I. 58599
Nitta I. 59711
Niwa K. 56658
Nixon A. C. 58776 П, 58777 П
Noack F. 58594 П
Nobles W. L. 57439, 57617
Nógrádi T. 57582
Noguchi K. 57708
Nohse W. 58018
Noisette G. 57859
Nolan C. 57352
Noll W. 58345 П
Nomura T. 57181
Nopitsch M. 59654
Nordman L. 59553
Norris E. O. 57768 П
Norris I. M. 59055
Norrish R. G. W. 56777, 56815, 56817
Northcott P. L. 58837
Norton F. H. 56348
Norymberski J. K. 56412
Nosti Vega M. 58869
Novák J. 57187
Novick R. 56384
Nowak J. 57417
Nowakowska W. 57448
Nowakowski A. 58846
Nowotny H. 56703
Noyce D. S. 56419
Noyes W. F. 59018
Nyborg P. 59237
Nylund R. E. 59094
Nyquist H. L. 57304
Nyström E. H. B. 58219 П
Nyul G. 58701
Nývlt J. 56840, 56841

O

Oberhauser F. 56554
Oberlin (Mathieu-Sicaud) A. 56510
Ocampo S. R. 57320
Ochiai E. 57456
O'Connor D. J. 56975
O'Connors R. J. 59285
Oda K. 56936
Odlum L. R. 59580
Oediger H. 57510
Oeteren K. A. 59386
Oesterle K. M. 56967
Oftedal I. 56544
Ogata T. 57457
Ogawa J. 57468
Ogawa M. 57469
Ogawa N. 56572
Ogawa S. 57941
Ogihara T. 59661
Ogurčák Š. 57077
Ohl F. 59407
Ohler H. 59002
Ohlweiler O. A. 57213
Ohnacker G. 58441 П, 58450 П
Ohta K. 58490
Ohta M. 57592
Ohta T. 57591
Ojha V. N. 59384
Okáč A. 57009
Okada E. 58413
Okada I. 58879
Okada S. 56884, 58016
Okada T. 57469
Okamoto K. 58108
Okamoto T. 57456
Okamoto Y. 57070
Okamura I. 59479
Okaya Y. 56504
Oki M. 57407
Okinaka Y. 57124
Okuda T. 56448
Okuda T. 57622
Okuda Y. 59196
Olin J. F. 58549 П
Oliver W. H. 58403
Oliveto E. P. 57570
Olphen H. 56958
O'Meara D. 57548
O'Neill R. C. 58470 П
Ono K. 56511
Orbiso J. L. 59751
Orchon S. 59551
Orel V. 59187
Orgler K. 57590
Orna B. 58419
Orozco G. H. 58794 П
Orrit J. 56713
Ország Š. 57384
Ortmann H. 56539
Orzalési H. 57447
Osberg G. L. 59515
Oster G. 59746
Osugi K. 57654
Otsu T. 59258
Otsuka Y. 59650
Otto F. P. 58811 П
Ouchi S. 59773
Overberger C. G. 59756
Overcast W. W. 59124
Owen Tsung-yao 57411
Owston P. G. 56440, 56474
Oxenreiter M. F. 58752 П
Ozaki A. 56808

P

Page F. M. 56660
Pahnke A. J. 56779
Paine H. H. 56951
Paine S. H. 57785
Pake G. E. 56459
Pakula G. 59425 П
Pál L. 56568
Palacios Remondo J. 59103
Palatzky A. 58117
Pelenga H. 57730
Palit S. R. 56673
Palitzsch R. 59044
Pandya R. N. 59297
Panichi U. 56477
Paoletti P. 57001
Pap E. 57200
Papa D. 58468 П
Papadakis P. E. 57376
Papoušek D. 56745
Pappalardo G. 57492
Paquot C. 57238
Paranpan V. C. 58952
Parencia C. R. 58511
Park W. R. R. 57498
Párkányi C. 59109
Parker E. 59291
Parker E. D. 57487
Parker H. E. 59381
Parker M. F. 59659
Parker P. L. 56619
Parker W. H. 58947
Parr N. L. 56676
Parrod J. 59771
Parsons W. F. 58213 П
Parviz Khodadad 56981
Pasquon I. 59758
Passal F. 58082 П
Passino H. J. 58325 П
Patel G. A. 58506
Patel N. G. 58506
Patel S. P. 57488
Patrick R. L. 57292
Pattek F. B. 57821
Paulik F. 57280
Paulik J. 57280
Paulose C. V. 57055
Pavlík A. 58251
Payne J. W. 58760 П
Pearce M. W. 59521
Pearce T. J. 57994
Peavy C. C. 58681
Pedrazzoli A. 58400
Peißker H. 57428
Pelc B. 57563
Pelley R. L. 58366 П
Pellon J. 56768
Pelshenke P. F. 59056, 59076
Peltonen R. J. 59011
Pendse G. P. 57150
Penick D. P. 58708
Penick J. E. 58767 П
Pennington R. E. 56468
Pepinsky R. 56478, 56504
Perakis N. 56558
Perazzi G. 57423
Percival G. 58658
Periam J. D. 57460
Perlman P. L. 57570
Permingeat F. 57037
Perny G. 56546
Perone V. B. 58236
Perret R. 56789
Perring J. K. 57863
Perrot R. 57410, 57414
Perry D. 57021
Persson R. 59288
Pertovaara H. 59506
Perugini G. 58010
Pešata V. 57521
Pessel A. 58307 П
Pesta O. 59290
Pesti G. 58625
Peter M. 59640
Peternel S. 59058
Peters E. D. 57289
Petersen J. A. 57034
Petersen S. 58463 П, 59325 П
Peterson H. C. 57922
Peterson W. H. 58800 П
Peterson W. S. 59515
Pethica B. A. 56899
Petrea G. 59559
Petričič J. 58415
Petričič V. 58415
Petrie S. E. 56905
Petró J. 57600
Petrunić Z. 59689
Pettersson H. 57019
Petty H. B. 58518
Peynaud E. 58998
Pfeil E. 56324
Pfister K. (III) 58470 П
Pflaum R. T. 56995
Pfleger R. 58453 П
Pflugmacher A. 56983
Philippe J. 57109
Phillips A. B. 57988
Phillips A. P. 58439 П
Phillips G. 57165
Phillips G. L. 58517
Piantanida C. 58676, 59365
Piątkowski A. 59311 П
Pictet J. 57713
Pieczara S. 58230
Pięczka S. 58846 П
Pieper H. 57973 П
Pierre B. 57669
Pietruszkiewicz A. M. 57405
Pietrzykowski J. 58152

Pietz P. 59131
Pike R. G. 56763
Pilar Villagrán M. del 58891
Pimont B. 59558
Pinder A. R. 57588
Pingale S. V. 59114
Piňos A. 59162
Piozzi F. 57642
Pipenberg K. J. 56779
Pirkl J. 57432
Pisano M. 57912 II
Plank R. 57704
Plasencia A. 58881
Plata Bedmar A. 56618
Plaumann P. 59317 II
Plessner K. W. 58126
Plíva J. 57267
Pobereskin M. 58245
Poca U. 58223
Poczopko S. 56861
Podall H. E. 57413
Podbielniak W. C. 57743 II
Podbielniak W. J. 57743 II
Podgórski R. 58099
Podolská M. 59699
Podolský B. 56868
Podrazský V. 59071
Poethke W. 58418
Poffe R. 59119
Pohloudek-Fabini R. 56344
Pointeau R. 56889
Polaczkowa W. 57394
Polák F. 58077 II
Polák S. 57080
Polimeni F. 58733
Pollack A. 57812, 58020
Polo S. R. 56427
Poloskov S. M. 57017
Ponsold K. 57449, 57566
Popescu M. 58059
Popkin A. H. 58805 II
Pople J. A. 56461
Popov A. I. 56995
Porges M. 58438
Porod G. 56953
Porowska N. 57381
Porphyre J. A. 59510
Porter L. M. 58300
Poschmann H. 58202
Pospíšil Z. 58116
Potts C. S. 58991
Powers R. M. 56890
Prater A. N. 59206
Pratt B. C. 58331 II
Pratt M. I. 56959
Prebendowski S. 57369
Preis O. H. 57858
Prekopp I. 59157
Prener J. S. 56536
Prescott J. F. 57541
Preston-Thomas H. 59554
Přibil R. 57236
Přibil R. 58430
Price C. C. 56448
Price J. A. 59312 II
Price W. V. 59142
Prochaska R. J. 58347 II
Protiva M. 57441
Pruthi J. S. 59112
Pryor M. J. 57821
Pucheault J. 56828
Pucher L. E. 58073 II
Pugh A. T. 58905
Pungor E. 57248
Pungs W. 59241
Purchas D. B. 57725
Purdy R. B. 58723
Purenas A. 57454
Purnell J. H. 56660
Purushottam D. 57136
Puryear O. P. 58820 II
Putnam R. E. 57435

Q

Quackenbush F W. 58868
Quelet R. 57442
Quilico A. 57642
Quinlan J. E. 56626
Quinton W. E. 58831
Quirk J. F. 58131

R

Raal F. A. 56524
Rademacher W. 58621
Radlove S. B. 58926 II
Radoševič A. 58423
Raghava Rao B. S. V. 57136
Rai L. 58499
Raifsnider P. J. 57838 II
Rajadurai S. 57595, 57596
Rall W. 56664
Ramachandra Rao C. N. 56411
Raman P. S. 57393
Ranby P. W. 56531
Rancu N. 59577
Randall W. H. 59606 II
Randoll J. L. 56325
Ranftl J. W. 57662
Rao C. B. 57068
Rao G. G. 57178
Rao R. K. 58855
Rao V. P. 57178
Rao Y. K. R. 58856
Rapala R. T. 57568
Ramen T. 59587
Rampino L. D. 58761 II
Rasch W. 59049
Rašić J. 59118
Raskai A. 58298
Rasse M. 58146
Rath H. 59488, 59622
Raub E. 58058
Raue R. 57437
Rausch L. 57881
Rausser R. 57570
Ray R. E. 57569
Raynor G. V. 56667
Reckless F. N. 59700
Redfern J. P. 57139
Reed J. J. 57051
Reeder W. 57254
Reeder W. H. (III) 58316 II
Reerik W. 58624
Reese R. M. 56397
Regler H. 58189
Regula W. 56408
Rehner J., Jr 59440
Rehnström J. 59518
Rehs G. 58212 II
Reiff O. M. 58799 II
Reimers H. 57144
Rein H. 59313 II
Rein J. E. 57278
Reitz D. C. 56458
Reman G. H. 57716
Rémand J. 58289
Renner U. 57586
Renzoni R. 56795
Reppe W. 58319 II, 58337 II
Resen L. 58706
Resnick J. D. 57846
Resuggan J. C. L. 58903
Retting W. 56659
Reuter F. H. 59055
Reutner H. 59287
Reynolds J. H. 57031
Reynolds M. M. 58487 II
Rezanowich A. 59533
Rhodes R. G. 56579
Rhys J. 59304 K
Ribarić I. 59692
Riccardi R. 56846
Rice L. M. 58459 II
Rich A. 59703
Richards G. N. 57548
Richards L. M. 58920 II
Richardson P. J. 56465
Richter H. 56608, 56610
Richter H. 58484 II
Rickers F. O. 59030 II
Riddell W. C. 59611 II
Riedrich M. 58266
Riegel B. 57569
Ries P. 56629
Riester O. 58397 II
Rietz R. C. 59507
Rietz U. 57446
Rigamonti R. 57711
Rigler F. 59181
Rikovski I. 57133 K
Rimsky A. 56585
Ringe J. P. 57593
Ringuelet R. 58995
Rinker E. C. 58084 II
Rippert I. 57840
Ristanović R. 59649
Ritt P. E. 58022
Ritter A. 57506
Rivers J. L. 56868
Roan C. C. 58499
Robb E. W. 57579
Robbins E. K. 59102
Roberts C. E. 57983 II
Roberts C. W. 56416
Roberts E. S. 57981 II
Roberts J. B. 56919
Roberts R. M. 57464, 57986
Roberts S. 56540
Robertson E. C. 57282
Robson J. H. 57964 II
Robu I. V. 57712
Rodin J. O. 57610
Rodis F. 57972 II
Roeder G. 56598
Roedig A. 57339
Rogenhofer H. 57444
Rogers O. C. 56930
Rogers S. M. 59617
Rogge K. 58705
Roggero M. 58400
Rohlfs A. 59363
Rokossovski Z. 57659
Rolewicz H. A. 57409
Roman T. 59203
Romanko J. 56432
Romanowski H. 56320
Romussi M. 56826
Rooksby H. P. 58120
Roos H. 57965 II
Rope B. W. 58369 II
Rorig K. J. 58454 II
Rosch M. 58915
Rosen L. J. 59497 II
Rosen W. E. 57483
Rosenberg A. 56441
Rosenberg M. 58620
Rosenstein L. 58304
Rosenthaler L. 57231
Rosík L. 59439
Rosiński S. 58628
Rosmalen W. C. 59170
Ross S. D. 56773
Rostowzew W. E 59618
Roşu D. 59158
Roth E. 58017
Roth J. F. 56785
Rothstein E. 57321
Rotteglia E. 58428
Rousselle G. 59295
Rousset J. 57670
Roussopoulos P. N. 56379
Rout M. K. 57493
Rovesti P. 58402, 59110
Roy J. 57458
Roy P. 58880
Roy R. 56509
Rozman I. M. 57277
Rudbach W. 58384 II
Ruemele T. 58568
Ruggieri P. 58477 II
Ruggieri R. 58410
Rühle S. 59357 II
Rumble E. B. 57900
Rumens W. 59672 II
Rumpf K. 58838
Rundel W. 57357
Ruperti A. 59673 II
Rusan Z. 59689
Rusch A. 59336 II
Russ J. J. 57254
Russell R. A. 56429
Rust F. F. 58300
Rutgers A. J. 56939
Rutkowski A. J. 57500
Rutkowski Z. 57369
Ružička E. 57118
Rusiewicz Z. 56877
Ryan E. J. 57871 II
Ryder E. 56419
Rygg R. H. 56995

S

Sabadoš D. 59134
Sacconi L. 57001
Sacha M. J. 57488
Sachtleben R. 59235
Sacken J. C. 56953
Safarik I. 56881, 56882
Šafrata S. 56375
Saha J. G. 58880
Sahini V. 56395
Sahm G. 59631
Saint H. C. J. 57170
Saint-James D. 56543
Saitô N. 59723
Saito T. 56926
Saito T. 57185
Sakamaki I. 57203
Sakamoto M. 56389
Sakudo T. 56650
Sakuntala M. 56894
Sakurada I. 59719
Sakurai A. 57467
Sakurai S. 57612
Salauze J. 58071
Salemink C. A. 57635
Saller W. 59010
Salmon J. E. 57139
Salmon L. 57146
Salter R. 56592
Saltzman A. L. 57896
Salvetti A. 58672
Salvi C. 58707
Samachson J. 57210
Samal K. 56605
Sampaolo A. 58870
Samuelson H. O. 59589 II
Samuelson O. 56929
Sanahuja-Bonfill A. 59647
Sandvik O. 59161
Sanger R. 56683
Sangster R. C. 56533
Sanjana W. R. 56491
Sannié C. 57573
Sanno Y. 57649, 57650, 57652, 57653
Sant B. R. 57150
Santappa M. 59742
Sapper W. 58894
Sarel S. 58318 II
Sarett L. H. 58401
Sarkar G. G. 58611
Sarma P. S. N. 58866
Sartori G. 56437
Saruya K. 59194
Sasaki K. 57999
Sasaki S. 57467
Sasin G. S. 57244
Sasin R. 57244
Sato J. 58834
Sato K. 57233
Sato M. 57915
Sato T. 57407
Sato T. 57592
Sattler L. 58950
Sauer J. 59492
Sauer J. A. 59727, 59736
Sauer J. C. 58336 II
Saur E. 57127
Sauter E. 57733 II
Sawa M. 59575
Sawad T. 59105
Sawyer W. M. 56957
Saxena R. S. 57168
Scaife D. B. 57014
Scarbrough A. L. 58576
Scarlett W. J. 58850
Scarth V. 58840 II

Schaaf K. H. 58455 II
Schabelitz E. J. 58671 II
Schachman H. K. 56945
Schaefer H. 57362, 57453
Schaefer H. 58205
Schaeffer W. D. 57440
Schäfer K. 56664
Schaffner K. 57555
Schafft G. 58565
Schaller A. 59010, 59021
Schaller W. 59299
Schanz D. 59525
Scharf P. T. 58213 II
Scharf R. 57223
Schaufelbeirger F. A. 57981 II, 57984 II, 57985 II
Schay G. 56900, 56903
Scheer M. D. 56752
Scheib W. 59318 II
Schelhorn 59032
Schenck W. P. 57978 II
Schenk 58663
Schenk W. 58359 II
Scherer O. 58311 II
Scheuer P. J. 57580
Schiebel W. 58946
Schild E. 58992
Schiller G. 58359 II
Schimberni A. M. 57611
Schimitschek E. 56457
Schindewolf U. 57129
Schindler A. 59748
Schindler P. 56722
Schinkel H. 57157
Schinz H. 57549
Schinzel E. 57383
Schlatter M. J. 58352 II
Schlenk H. 58876
Schlömann E. 56566
Schmeisser M. 56976, 57967 II
Schmid E. 58474 II
Schmidle C. J. 58327 II, 58469 II
Schmidt H. 56883
Schmidt H W. 57959 II
Schmidt O. 59230 II
Schmitdt U. 58379
Schmidtmann E. 57809
Schmitt J. M. 56932
Schmiz E. 57391
Schmolka I. 57494, 57495
Schmülling E. 59402
Schneeweiss R. 59080
Schneider A. 59454
Schneider B. 57267
Schneider E. 59665 II
Schneider W. G. 56461
Schober K. 57737 II
Schofield K. 57372
Scholtissek C. 57565
Schöngut S. 58299
Schoppmeyer W. 59602 II
Schorsch J. J. 58427
Schrader G. 58544 II
Schraufstätter E. 58453 II
Schreiber K. 59401
Schriewer H. 57835 II
Schuetz R. D. 56420
Schuhknecht W. 57157
Schulek E. 57248
Schulenburg W. 58848 II
Schulte-Frohlinde D. 56774, 56775
Schultz E. M. 58442 II
Schultz H. H. 57877
Schulz A. 59076
Schulz M. E. 59115
Schulze H. 57835 II
Schumacher K. 59735
Schumicky I. 58614
Schurz J. 59713
Schuster K. 58910
Schütze R. 58484 II
Schwab G. M. 56333
Schwartz M. 57353
Schwarzenbach G. 57007
Schwarzmann M. 57967 II
Schweiger R. N. 56538
Schweisheimer M. 59688
Schweisheimer W. 58563, 58892, 58904
Schweitzer G. K. 56831
Schwenkhagen H. F. 57777
Schwertner J. 58614
Scott D. W. 56468
Scott J. K. 59122
Scott R. L. 56852
Scrocco M. 56437
Sear D. W. 59349 II
Searle R. 57717
Sebald J. F. 57872 II
Seban R. A. 57690
Sebban-Danon J. 59747
Seekamp H. 57901
Seelbach C. W. 58868
Segatto P. R. 57112
Segesser A. 58912
Segre A. 57486
Seher A. 58885
Seidel G. 59190
Seidel W. 57128
Seidlitz W. 57763
Seifert H. E. 58274
Seiwerth R. 57478
Seki S. 59711
Sekizawa Y. 58413
Sellin J. T. 58749 II
Semenoff S. 58341 II
Semeyn B. 59247
Sen K. R. 59614
Senderson C. G. 57682
Senger F. 59565
Sen Gupta S. K. 57379
Senn H. 57007
Sensi P. 57262
Serrano Berges L. 57119
Serres A. 56558
Servigne Y. 57205
Seshadri K. 56728
Seshadri T. R. 57639
Seta Y. 57648
Seto K. 57186
Seto S. 57301
Sette D. 56581
Severiens J. C. 56370
Seyfried W. D. 58775 II
Shabica A. C. 57483
Shaffer M. R. 59530
Shahak I. 57522
Shalimoff G. V. 56387
Shalit H. 58770 II
Shank R. C. 57278
Shapira R. 57310
Sharkey J. 59144
Sharkey W. H. 57366, 57435
Sharma P. G. 58384
Shaw K. N. F. 57352
Shelley J. P. 59599 II
Shepherd H. G. 57285
Sherburne E. C. 59619
Sherrick P. 59037
Sherwood P. W. 58292
Shida S. 56827
Shimazaki E. 56658
Shimizu M. 59212
Shinoda K. 56844
Shinohara Y. 59491
Shipman W. H. 56617
Shiragami O. 56884
Shiraki Y. 58104
Shirasaki T. 56913
Shirck F. H. 58513
Shirozu H. 57070
Shitomi H. 59105
Shive W. 57474
Shoda T. 56521
Shogenji K. 56555
Shorland F. B. 59163
Shown Guo-shung 57472
Shropshire E. Y. 58537 II
Shukys J. G. 58451 II
Shuler K. F. 56778
Sibbitt L. D. 59053
Sicher J. 57587
Siegel M. 57296
Siegel M. R. 57987
Siesto A. J. 58417
Siewert G. 57117
Sikorska-Tomicka H. 57242
Silverberg J. 57988
Silverman L. 57204
Silverstein R. M. 57507
Silvestri M. 56795
Simchen H. 58237
Simon V. 57163, 57214
Simon W. 57284
Simon W. 58806 II
Simonart P. 59119
Simone P. 56617
Simonescu I. 58996
Sims P. 57469
Sims R. G. 58412
Singer K. 56469
Sinha A. P. B. 56491, 56671
Sinnema Y. A. 57358
Sinwel F. 59290
El Sioufi A. 56372, 56374
Sjostrom G. 59127, 59148
Skean J. D. 59124
Skeip C. 58571, 58573
Skeist I. 59300
Skertchly A. R. B. 56670
Skinkle J H. 59619
Skinner C. G. 57474
Skinner D. A. 57440
Skinner H. A. 56653
Skjelmerud H. 59572
Skrabal B. 59439
Skulberg A. 59161
Skupiński S. 56352
Slack A. V. 57991
Slota P. J. 57509
Slover H. T. 58877
Slovik N. 57210
Sluis K. J. H. 58893, 58899, 59360
Smales A. A. 57225
Smets G. 59770
Šmid B. 56498
Smid M. 58430
Smit P. J. 56771
Smith C. K. 59146
Smith C. T. 59608 II
Smith E. L. 57849
Smith G. N. 58533
Smith G. W. 56865
Smith H. A. 57299
Smith I. C. P. 58190
Smith J. F. 56647
Smith J. W. 59598 II
Smith M. B. 57976 II
Smith M. F. 59607 II
Smith M. W. 57861
Smith P. 56821
Smith R. W. 56667
Smith W. C. 57982 II
Snell F. D. 58902
Snetsinger R. 58514
Šnobl D. 57232, 57247
Snyder K. L. 59526
Sobel A. E. 57210
Sobue H. 59767
Socha J. 58055
Solberg Y. J. 57655
Solo R. B. 59662
Solomon I. 59635
Somayajulu G. R. 56673
Sommer H. H. 59142
Sommer L. 57196
Soos E. 58429
Sorgato I. 56591
Šorm F. 57552
Sotobayashi H. 59719
Souček M. 59579
Souil F. 57392
Sowa F. J. 58551 II
Spain R. W. 58187
Spalding D. B. 57722
Spanzaro F. 59174, 59180
Speakman J. B. 59616
Speers E. C. 57052
Spencer C. F. 57610
Spencer H. 58309 II
Sperber N. 58468 II
Spitzer R. 58288 II
Spoerri P. E. 57494, 57495
Spragg W. T. 56628
Sprokel G. J. 59656
Squire W. 56781
Srimany S. K. 57554
Srinivasan K. S. 59114
Srinivasan R. 56506
Srinivasulu K. 57136
Staas F. A. 56607
Stadelman W. J. 59167
Staemmler C. 58660
Stallberg G. 57351
Stallworthy E. A. 57660
Stamm W. 57349
Stammer C. H. 57609
Staněk J. 57056
Stange H. 56883
Stanley L N. 59677 II
Stanners L. N. 59511
Stansbury H. A. 58332 II
Stareck J. E. 58086 II
Stark V. 56865
Stastny F. 59348 II
Staub H. H. 56595
Staudt E. 59059
Stawitz J. 58113
Stawowczyk A. 58424
Stayner R. D. 58925 II
Steacie E. W. R. 56818, 57323
Steadman R. 56520
Steele M. C. 56992—56994
Steele W. R. 59617
Steenberg B. 59517
Steenland M. J. 56370
Stehlik A. 59699
Stein H. 57230
Stein K. C. 56796
Stein S. 58895
Steinberger F. 57730 II
Steiner L. F. 58516
Steinfatt F. 58908
Steinfort O. 57436
Stejskal Z. 57253
Stelzer I. 56772
Stempien M. F. 57629
Stenius A. S. 59518
Stephanoff N. N. 58522
Stephenson H. K. 58263
Stevens C. L. 57390
Stevenson W. N. 59604 II
Steverlynck B. 59630
Stewart B. B. 57299
Stewart L. D. 59229 II
Steyer L. 58196
Stickland A. C. 56366 K
Stiebling E. 58779 II
Stiles S. R. 58784 II
Stilz W. 57452
Stine H. M. 58780 II
Stiner W. 59280
Stirling A. Y. 57772 II
Stober K. E. 59341 II, 59356 II
Štokr J. 57267
Stoll P. 56372, 56374
Stoll W. 58474 II
Stoltz E. M. 58928 II
Stone I. 589[illegible]3
Stoops C. E. 58465 II
Stouffer L. 58387
Stoy A. 59475
Straley J. M. 58394 II, 58395 II
Stranathan J. D. 56611
Stranks D. R. 56657
Strauss S. W. 58041
Streck C. 59677 II
Strepkov S. M. 57543
Stroh R. 57907
Ströle U. 59548
Strub C. 59697
Stuart A. A. V. 56392, 56444
Stuart E. H. 58476 II
Stuckey B. N. 58878
Stuckwisch C. C. 57343
Stupel H. 58911

Stutzman L. F. 58302 II
Suami T. 57604
Subbarao B. C. 56535
Subrahmanyan V. 59202
Subramanian M. 57596
Suchan H. 59230 II
Sugăr E. 57200
Sugawa T. 57649
Sugier H. 56904
Sugihara K. 57185
Sugiura Y. 56456
Suijkerbuijk H. J. P. 59028 II
Suito E. 59452
Šulcek Z. 57166
Sulochana S. 57618
Sumiki Y. 57648, 58526
Sumitomo H. 59766
Sumner G. G. 56500
Sunagawa M. 59107
Sundberg O. K. 58712
Sunderman D. N. 57140
Sunner S. 56650
Suomalainen H. 59011
Šupica M. 58997
Surmatis J. D. 58580 II
Süs O. 58592 II
Süssenguth O. 59318 II
Suter M. 57847
Sütherland 58683
Sutter W. 57907
Sutton M. G. 58487 II
Suyama A. 57762
Suzuki H. 57753
Suzuki H. 58955
Suzuki K. 57471
Suzuki M. 57233
Suzuki S. 58958
Švédová J. 58164
Švehla V. 58191
Swaminathan S. 57618
Swanson K. M. 56565
Sweet L. R. 57616
Sweeten J. L. 57742 II
Sweney M. P. 58668 II
Swerdloff J. 58328 II
Sykes S. M. 59219
Sykora 57755
Sylvester W. G. 57910 II
Synek L. 57232
Szabadvary F. 57174
Szabó D. 57599
Szabo J. F. 58073 II
Szabó Z. 56979
Szabó Z. G. 56758
Szabolcs J. 57599
Szapiro S. 56656
Szathmáry J. 56903
Szécsi M. 59379
Székely G. y. 56900, 56903
Szekeres L. 57143, 57200, 57212
Szigetváry G. 56903
Szinai S. 57645
Szönyi S. 56900
Szymaszkiewicz J. 58535II

T

Taack-Trakranen F. van 59309 II
Tabata Y. 59767
Taconis K. W. 56607
Tadachi C. 56572
Tadokoro H. 59711
Tai Chang-shin 57418
Tait P. C. 57289
Tajima Y. 59767
Takahashi N. 57648
Takahashi S. 56892
Takahashi S. 58957
Takahashi T. 57999
Takeda A. 57621
Takeda S. 57773
Takekawa Y. 57455
Takemura T. 59722
Takenaka H. 59720
Taketatsu T. 57147
Takeuchi H. 57195
Talati A. M. 57120
Talboy J. H. 56376
Tamai Y. 58724
Tamaki K. 56915
Tamelen E. E. 57578
Tanabe K. 58480, 59623
Tanaka A. 56864
Tanaka H. 59776
Tanaka K. 57650, 57651
Tanaka T. 57206
Taniewski M. 59382
Tanimoto A. 57941
Taniyama M. 59746
Tanizaki Y. 59707
Tanner H. 59005
Tanzawa H. 59491
Tappel A. L. 59176
Tarnóczi T. 56568
Tarrant P. 57523
Tasman J. E. 59547
Tatsuoka S. 57650, 57651
Taylor E. P. 57400
Taylor K. M. 58163
Taylor S. A. 57496
Telford H. S. 58510
Teller W. K. 58582 II
Tench J. D. 58778 II
Tenorova M. 57137
Tepley L. J. 59070
Teplý J. 56825
Terai Y. 57485
Te Selle L. D. 57289
Tetenbaum M. T. 57388, 57389
Teyssié P. 59770
Težak B. 56944
Thackray R. W. 58119
Thakor V. M. 57640
Thaler S. 59149
Theander O. 57537
Thellmann E. L. 58069
Thiec J. 57370
Thinius K. 59246, 58329II, 59332 II, 59601 II
Thi Thuan Sa-Le 57319
Thodos G. 58302 II
Thomas B. R. J. 59215
Thomas R. M. 58308 II, 58310 II
Thomas W. 57577
Thompson D. C. 59457
Thompson G. P. 56796
Thompson H. W. 56429
Thompson R. B. 58786 II
Thompson W. D. 59595 II
Thor P. 58165
Thornton D. W. 56449
Thornton J. D. 57741 II
Thornton W. A. 56541
Thrush B. A. 56817, 56819
Thurn H. 59733
Tichy M. 57587
Tiersonnier B. 59169
Tilgner D. J. 59220 K
Tillieu J. 56463
Tillotson J. A. 58876
Tingey F. H. 57180
Tinoco I. 56604
Tipson R. 57658
Tischbein W. 58536 II
Tislow R. F. 58462 II
Tissot L. 59669 II
Tjomsland O. 56495, 56496
Toda H. 59540
Toffoli F. 58436
Tokieda M. 57624
Tokuda S. 58016
Toland W. G. 58367 II
Tomaschek E. 58626
Tomaszewski J. 59760
Tomboulian D. H. 56388
Tomiška J. 56662
Tomko J. 57384
Tonry J. R. 58244
Toohey V. P. 57483
Topa K. 58404
Topa M. 58404
Tovissi L. 57577
Towle P. H. 58793 II
Toynbee P. A. 58711
Trauberman L. 59199
Treiber E. 59518
Treibs W. 57508
Trenczek W. 59573
Trenner N. R. 57609
Treseder R. S. 57838 II
Trevissoi C. 57701
Trey F. 56554
Tricebock D. J. 57990
Trier W. 58188
Trifunovic D. 59649
Trompler J. 57248
Trumpelt W. 58464 II
Trussell P. C. 58839
Tschoegl N. W. 59047
Tseng Hsien-mou 57361
Tsuchida R. 56409
Tsuchiya M. 57220
Tsuji Y. 58200
Tsukamoto T. 57533
Tsunoda S. 57928
Tuderman L. 58437
Tuffery R. 59277
Tullen P. 57551
Tum J. 58900
Tummes H. 58340 II
Tümmler W. 58117
Tylor C. M. B. 57398
Tyrrell H. J. V. 56862, 57014
Tyuzyo K. 56600

U

Uchibayashi M. 57650
Uchiyama S. 56555
Ueda K. 59019
Ueda S. 57094
Ueno Y. 57649—57651
Ueoka Y. 57679
Ueta M. 56542
Ueyanagi J. 57649—57651
Uhle H. 57623
Ulbert K. 57267
Ullrich A. H. 57861
Ulmer K. 56526
Ulrich J. C. 59516
Ulrich P. 59640
Umezaki Y. 57159
Umezawa S. 57604
Unger E. 57127
Unger S. 57706
Uno K. 57471
Unrau A. M. 59094
Updegraff I. H. 59279
Updegraff L. A. 58617
Urbański T. 57417
Urbschat E. 58548 II
Urey H. C. 57016
Uriach J. 58425
Urlass D. 58317
Urlass R. 58807 II

V

Vago G. 59698
Vahala J. 56746
Valenta F. 59679
Valenzuela H. M. 57259
Vanags G. 57466
Van Blaricom L. E. 59588 II
Vand V. 56478
Vaněček V. 56665
Van Eenam D. N. 57307—57309
Van Keymeulen J. 56557
Vanossi L. 59040
Van Strien R. E. 58793 II
Variati G. 58556
Varma M. C. P. 56733
Varshney I. P. 57573
Vasilescu V. 59333 II
Vasiliu B. 59000
Vaterlaus B. P. 57575, 57576
Vaughan W. A. 57292
Vaughan W. R. 57479—57481
Vavrinecz G. 58942
Večeřa M. 57228, 57232
Velluz L. 57558
Venanzi L. M. 57000
Venkatasubramanian G. B. 57639
Vermeil C. 56832
Vermeiren T. 57816
Vernois G. 58853
Verrijn Stuart A. A. 56771
Vertner R. B. 59226 II
Vest R. W. 56647
Vetter H. 58111
Vielhaber L. 58199
Viertel O. 59658
Vigneaud V. 57619
Vilcsek H. 57383
Villadsen J. 56985
Villepin J. 56889
Vioque A. 58891
Viswanathan N. 57596
Viterbo R. 57486
Vitkus J. 57454
Vlannes P. N. 58041
Voelskow U. 59469 II
Vogel E. 59319 II
Vogel O. 57847
Vogel R. 56709
Vogel R. 59632
Voigt A. 59469 II
Voigt P. 59283
Voitlander J. 56457
Volec J. 59175
Voorhies A. 58753 II
Vorobjov V. 58631
Vosburgh W. C. 56887
Voskresensky K. D. 57695
Vrbanac O. 57957
Vřešťál J. 57115, 57142, 57209
Vries A. J. 56963
Vučkovic K. 59171
Vu Hai 56436
Vuković T. 59689, 59690
Vybíhal J. 58299

W

Waals J. H. 56853
Waddington G. 56468, 57227
Wadsworth F. T. 58344 II
Waeser B. 58887
Wagner A. 57430
Wagner C. 56874
Wagner G. 57545
Wagner H. B. 59394
Wahl H. 57401
Wahl K. 58593 II
Waisvisz J. M. 57606
Wait E. 56975
Wakatsuku U. 58724
Wakayama S. 57345
Walker A. B. 57673
Walker B. H. 56419
Walker H. E. 58186
Walker R. L. 58507
Walker R. W. 57609
Wall J. G. L. 57139
Walling C. 56768
Wallmann J. C. 56387
Walstrom R. J. 58492
Walt T. 58224
Walter A. J. 57015
Walter L. 57748, 59646
Walton E. 57609, 57610
Walton R. R. 58503
Wansink D. H. N. 56607
Wanzlick H. W. 57445
Warburton B. 56592
Ward E. R. 56325
Ward R. 56999
Ward W. C. 58543 II
Wardle J. 59627
Warnant J. 57558
Warren H. V. 57027
Warwick I. J. 58032
Waser J. 56476

Waser P. G. 57636
Wasson J. I. 58804 П
Watanabe I. 57686
Watanabe M. 59728
Watanabe N. 58016
Watanabe T. 57686
Waterman R. R. 59429
Watkins C. H. 58745 П
Watson F. 58798 П
Watson W. F. 59431
Waugh J. S. 56460
Wawra H. 56953
Wayne W. J. 57631
Weaver D. G. 59285
Webb G. W. 58829
Webb T. L. 58224
Webb W. H. A. 58632
Weber F. 59639
Weber H. 57443
Weber R. 56473
Weber S. A. 59362
Webers V. J. 58315 П
Webre A. L. 58951
Webster T. J. 58287 П
Wedgwood H. R. 58140
Weeks W. J. 57796
Wegner G. 58486 П
Wegner H. 58956
Weidhaas D. E. 58524
Weidman S. H. 58447 П
Weigel F. 59353 П
Weil G. 58276
Wein S. 58031
Weinheimer A. J. 57390
Weinhold K. 57732 П
Weis J. 56855
Weisblat D. I. 57535
Weiss E. F. 59682
Weiss H. 56617, 56735
Weiß H. 59529
Weiss R. 56716
Weissman S. I. 56458
Weller S. W. 58770 П
Welling M. S. 59259
Wells F. E. 59167
Wells H. 59396
Welsh H. L. 56432
Wendlandt W. W. 56732, 57122
Wenham A. J. M. 57416
Wenkert E. 57579
Wentworth J. T. 58722
Wentworth-Ping W. H. 57800
Werbel L. M. 57408
Werkenthin T. A. 59466
Werner F. 57705
Werner H. 59309 П
Wesner A. 58245
Wessely F. 57383
West H. J. 58370 П
West R. 58126
Westernhagen H. von 58857
Westhuyzen J. P. van der 59023
Weston C. D. 59642
Wetsch U. 59005
Wett T. W. 58896
Wetter F. 58809 П, 58815 П
Weyenberg D. R. 58346 П
Weyermuller G. 57764
Weygand F. 57443
Whalen F. C. 57752
Whitaker W. W. 57021
White B. B. 59497 П
White G. K. 56548
White J. 58118
White T. T. 57289
Whitehurst J. S. 57416
Whiteman I. R. 57698
Whitman E. R. 57904
Whitney H. M. 58177 П
Whytlaw-Gray R. 56642
Wichterle O. 59749
Wicklatz J. E. 59468 П
Wickstrom A. 57257, 57536
Widmer H. 59261
Wiebenga E. H. 56502
Wiederholt W. 58025
Wiedermann A. 59532
Wiegand H. 57788
Wiegand J. 57739 П
Wiegand J. H. 58718
Wiegert E. 58473 П
Wiegner F. 58666 П
Wieland T. 57584
Wielgo F. 58144
Wiemann J. 57319, 57370
Wienand M. 59342, П, 59343 П
Wiese H. K. 59440
Wieseneder H. 57074
Wijk F. 56512
Wijnen M. H. J. 56818
Wild J. W. 56611
Wiley R. H. 56932
Wilhelm H. 59316 П
Wilkerson T D. 56405.
Wilkinson A. J. 57519
Wilkowa T. 56793
Willard J. E. 56626
Willart S. 59127
Williams J. 58119
Williams J. K. 57366
Williams M. 57021
Williams S. M. 57158
Williams-Wynn D. 59687
Willicks W. 57463
Willis V. M. 59415 П
Willits C. O. 58961
Willner D. 57646
Wilmars E. M. 57721
Wilmshurst B. R. 56657
Wilska S. 56649
Wilson A. N. 57609
Wilson C. R. 58089 П
Wilson C. W. (III) 56459
Wilson H. F. 58537 П
Wilson H. G. 58498
Wilson R. C. 58143
Wilzbach K. E. 56629
Windemuth E. 59328 П
Wippel H. G. 57510
Wirth-Lindemann F. C. 56664
Wise C. S. 57256
Wisniewski A. 59426
Wissing O. 59077, 59079
Witek T. 56760
Witekowa S. 56759, 56760
Withers J. C. 58022
Witnauer L. P. 57244
Witte L. 58830 П
Wittfogel H. 59201
Wittig G. 57452, 57462
Witting L. A. 59166
Wizinger-Aust R. 56323
Wnuck A. L. 58439 П
Wodey P. 57414, 57410
Wohnsiedeler H. P. 59279
Wójciak W. 56943, 57806
Wojdyło S. 58636
Wolf L. 56508, 56971
Wolf R. 56944
Wolfram L. 59664 П
Wolfrom M. L. 57535, 57658
Wolfrum 59126
Wolock I. 59265
Wondratschek H. 58198
Wood C. B. 59209
Wood F. S. 58713
Wood J. A. 56723
Woods A. D. B. 56606
Woods G. F. 56412
Woods H. A. 58819 П
Woods J. S. 56909
Woods S. B. 56548
Woodward A. E. 59492, 59736
Woodward R. B. 57560
Woolford R. G. 59744
Wotiz J. H. 57300
Wright G. F. 57498
Wright J. H. 58763 П
Wright J. H. 59670 П
Wroński M. 56736
Wurbs E. 57839 П
Würstlin F. 59733
Wurz A. 59634, 59638
Wuytack A. 59119
Wu Yuan-liu 57470
Wyatt J. L. 58069
Wybenga F. T. 56507
Wyckoff H. W. 56480
Wynkoop L. M. 59609 П

Y

Yagi Y. 59212
Yagishita K. 57553
Yahnke R. L. 58303 П
Yamada N. 56813
Yamada S. 56409
Yamada T. 58200
Yamaguchi N. 59194
Yamamoto Y. 57502
Yamasaki Y. 57689
Yamauchi T. 58526
Yamazaki H. 56827
Yang Ching-sen 57421
Yasuda K. 57169
Yen Ko-chu 57361
Yokosuka S. 57217
Yokoyama M. 58974
Yokoyama R. 59764
Yonemoto H. 57601, 57602
Yorizane T. 59650
Yoshida F. 57714
Yoshida M. 59487
Yoshikawa S. 56935
Yoshimori T. 57195
Yoshizawa S. 56884, 58016
Yost W. J. 57029
Youell R. F. 56520, 58106
Young D. W. 58818 П
Young E. M., Jr 59278, 59599 П
Young F. G. 58373 П
Young G. J. 57925 П
Young R. D. 57988
Yuasa T. 56371
Yui S. 57345
Yuki S. 57203
Yust V. E. 58787 П

Z

Zabloudil O. 58077 П
Zahn H. 57355, 57403
Zak T. 58055
Zakar P. 58701
Zalkin A. 56503
Zapiór B. 56867
Zedníčke J. 58164
Zehnder E. 57857
Zeiss W. 58345 П
Zelinka J. 59749
Zellner C. N. 58297
Zemanu J. 56494
Zemplén G. 56805, 57532
Zenchelsky S. T. 57112
Zerweck W. 59313 П, 59315 П
Zevi V. 57611
Zieglar E. K. 58349 П
Ziegler K. 58351 П
Zieglgänsberger G. 58949
Ziemba J. V. 59152
Zigeuner G. 59779
Zigman P. E. 56786
Žill H. 57801
Zimmer K. G. 57277
Zimmermann H. 57297
Zirkl E. J. 57074
Zollinger H. 58392 П
Zotti G. 58872, 58879
Zoula V. 58185
Zrůstek V. 57067
Zucker A. 56368
Zuiderweg F. J. 57719
Zukel J. W. 58489
Zutter H. 58541 П
Zvoníček J. 59026 K
Zýka J. 57121, 57163, 57214

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

AB Statens Skogsindustrier 58219
Air-Maze Corp. 57727
Air Reduction Co. Inc. 58446, 58451
Akt. Ges für Unternehmungen der Eisen-und Stahlindustrie 57730
Alfred Teves Maschinen und Armaturenfabrik K. G. 58824, 58825
Alles G. A. 58456
Allgemeine Elektricitäts Ges. 57913
Allied Chemical and Dye Corp. 57936, 58354
Aluminium-Industrie-Akt. Ges. 57966
American Celanese Corp. 58328, 59497
American Cyanamid Co. 58353, 58370, 58372, 58396, 59312
American Home Products Corp. 59232
American Oil Co. 58344
American Radio Corp. 58083
American Sisalkraft Corp. 59604
Anorgana G. m. b.H. 58825
Apra Precipitator Corp. 57908
Armco Steel Corp. 58173
Atlas Powder Co. 58823
Babcock & Wilcox Co. 59592
Badische Anilin & Soda-Fabrik Akt. Ges. 57965, 58319, 58337, 58359, 58806, 59309, 59316, 59345, 59348, 59665, 59672
Baranyi J. 59610
Baylon M. 57736
B. B. Chemical Co., Ltd 59351
Beal A. 58933
Berner C. 59334
Bethlehem Steel Co. 57975, 57983
Böhme Fettchemie G. m. b.H. 59675
Bosch R. G. m. b. H. 59603

Bouillon E. 57911
Bredereck H. 58378
Brinkmann K. 58812, 58814
British Celanese, Ltd. 59674
British Oxygen Co. Ltd. 58287
Brizard R. 58932
Bruce W. F. 58462
Burroughs Wellcome & Co. 58439
Burth K. 59666
Calgon, Inc. 59605
Californian Research Corp. 58352, 58367, 58925
Californian Union Oil Co. 57837, 58358
Carlisle Chemical Works, Inc. 59335
Cessella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 59315
Cellophane Soc. Anon 59498
Centre National de la Recherche Scientifique 58317
Chemical Construction Corp. 57981, 57984, 57985
Chemische Werke Albert 58808, 59230
Chemische Werke Hüls Akt. Ges. 58809, 58815
Chempatents, Inc. 58383
Chem-pharm Fabrik Dr. Hermann Thiemann G. m. b. H. 58473
Chimie et Atomistique 58460
Ciba Akt. Ges. 58392, 59483, 59673
Cillag Akt. Fes. 58541
Clinical Research Foundation 58452
Cluett, Peabody & Co., Inc. 59670
Cochrane Corp. 57868
Colgate-Palmolive Co. 58929
Collier R. T. Corp. 57870
Comercial Solvents Corp. 57963
Consortium de Produits Chimiques et de Synthèse 58927
Continental Oil Co. 58830
Daoudal M. J. Y. 59227
Dean R. S. 58088
Deinert & Co. 58092
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler 58305, 58393, 58848, 59469
Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H. 59326
Deutsche Spiegelglas-Aktien Ges. 58214
Deutsche Tafelglas Akt. Ges. 58215
Deutsche Vacuum Oil Akt. Ges. 58788
Diamond Alkali Co. 57974
Dichter J. 58208
Dow Chemical Co. 58376, 58380, 58547, 58552, 59341, 59356
Dow Corning Corp. 58346
Dresser Operations, Inc. 58316
Druck und Papierverarbeitung 59602
Duisburger Kupferhütte 57933
Dunlop Rubber Co. Ltd 59349
Du Pont de Nemours E. I. and Co. 57980, 57982, 58314, 58315, 58321, 58330, 58331, 58333, 58336, 58343, 58362, 58364 — 58366, 58371, 58440, 58817
Dynamit-Actien-Gesellschaft Vormals Alfred Nobel & Co. 59342, 59343
Eastman Kodak Co. 58213, 58394, 58395, 58590
Edström J. O. 57979
Electric Storage Battery Co. 58073
Emimeta Fabrikationsanstalt 58593
Englebert & Co. G. m. b. H. 59331
Epstein A. 58550
Esso Research anf Engineering Co. 57934, 58751, 58753, 58765, 58775, 58797, 58803, 58805, 58818, 58828
Etat d'Israel 57993
Ethyl Corp. 57976
Farbenfabriken Bayer Akt. Ges. 57907, 58345, 58449, 58463, 58536, 58544, 58548, 58813, 59313, 59324, 59325, 59327, 59328, 59347, 59667, 59668
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brunning 58311, 58486, 58624, 59323
Fibreboard Products Inc. 59607
Firestone Tir & Rubber Co. 58348
Firma A. Klönne 58749
Firma J. S. Staedtler 59424
Firma Rohm & Haas Co. 58537
Fleck F. 58399
Flo-Matic Valve Co. 57771
Fluor Corp., Ltd. 58754
Food Machinery and Chemical Corp. 59228
Francesco Vismara Societa per Azioni 58477
Franz K. 58176
Frutiger F. 57962
Gachot J. 59339
Gardinier J. A. E. 57996, 57997
Gazzini J. 57731
Geigy J. R. Akt. Ges. 58363, 58474
Gelsenkirchener Bergwerks Akt. Ges. 58666
General Aniline & Film Corp. 58591, 58923, 59677
General Electric Co. 58289, 58347, 59322
General Mills, Inc. 58323, 58821, 58822
Geo, Wiedemann Brewing Co., Inc. 59030
Gerloff W. 58924
Geschickter Fund for Medical Research, Inc. 58459
Getzendaner M. E. 58533
Gilson P. C. J. 57774
Glidden Co. 58479, 58926
Goodyear Tire & Ruller Co. 58381
Gorin M. 58304
Goslin-Birmingham Manufacturing Co. 57738
Gould-National Batteries, Inc. 58074
Grace W. R. & Co. 58324
Gries H. 59346
Gruber T. 58669
Guenst W. 58078
Guillaume Pascaud 59032
Gulf Research & Development Co. 58750, 58756, 58758, 58763
Harris V. C. 58768
Harshaw Chemical Co. 58085
Hawaiian Pineapple Co. Ltd 59225
Heinze E. A. D. geb. Schnürch, Heinze P., Heinze-Mansfeld E. M., Marder J. geb. Raus und Marder C. M. 58795
Helmbold P. A. 59340
Henkel & Cie G. m. b. H. 58329, 58361, 59585
Henning B. 58307
Herbst E. 58919
Hercules Powder Co. 50598, 59595
Hickman K. C. D. 58322
Hickson's Timber Impregnation 58843
Hill D. 58177
Hinrichs L. 57728
Hoffmann-La Roche Inc. 58580
Houdry Process Corp. 58746, 58747, 58770
Hughes By-Product Coke Oven Corp. 58665
Hydrocarbon Research, Inc. 58791
Imperial Chemical Industries Ltd 59413, 59502
Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych. 59664
International Minerals & Chemical Corp. 57960, 58447
International Standard Electric Corporation 57971
Iowa State College Research Foundation, Inc. 57995
Isthmian Metals Inc. 58829
Jalkanen M. J. 59583
Janistyn H. 58581
Jedlicka H. 59350
Jefferson Chemical Co., Inc. 58377
Jenaer Glaswerk Schott und Gen. 58212
Kaiser Gypsum Co., Inc. 59611
Kali-Chemie Akt. Ges. 57967
Kalle und Co. Akt. Ges. 58592, 58595
Kasemann E. 59338
Kaufmann H. P. 58918
Kellog M. W., Co. 58325, 58784, 59307
Keyes Fibre Co. 59606
Knapsack-Griesheim Akt. Ges. 57972, 57973
Kodak-Pathé 59314
Krodel 59594
Kröger M. R. 58667
Künl G. W. 58210
Kurashiki Rayon Co. Ltd 58781
Kurz G. 59601
Lab. für Adsorption technik G. m. b. H. 58771
LaLande W. A., Jr 58534
Land Hessen, vertreten durch den Minister für Arbeit, Land-wirtschaft und Wirtschaft 57839
Leitha 59031
Lepetit S. p. A. 58382
Levine B. 59425
Lilly E. & Co. 58476
Lindenmeyer J. 59344, 59504
Lindsay Co. 57874
Lonza Usines électriques et chimiques Soc. Anon 59310
Lurgi G. fur Warmetechnik m. b. H. 58759
McKee Development Corp. 59582
Maclean W. D. 58087
Maclean W. D., Cleland D. 58081
Mannheimer H. S. 58930
Maquinaria Esponola Oleicola Maeso S. L. 58917
Margrit Ottilie Kühni-Rietmann 57740
Masonite Corp. 59608
Matériaux Doc. An. 59224
Merck & Co. Inc. 58442, 58470
Merck E. Chemical Works 58475
Metallgesellschaft Akt. Ges. 58384, 58670
Metal Propellers Ltd 57742
Metal & Thermit Corp. 58082, 58086
Metze R. 58471
Minneapolis-Honeywell Regulator Co. 57765
Mobil Oil Akt. Ges. in Deutschland 58807
Monsanto Chemical Co. 58342, 58538
Mooch Domsjo AB 59589
Mora F. M. 58842
Moraly P. 59337
Moreau R. G 57746
Mosinee Paper Mills Co. 59596
Müller E. 58326
National Aluminate Corp. 58790
National Dairy Research Lab. Inc. 58482
National Distillers Products Corp. 58360
National Lead Co. 58480
National Research Development Co. 57766
Nicolaus H. G. m. b. H. 59602
Nippon Soda Co., Ltd 57968
Noack F. 58594
Nopco Chemical Co. 58455
Nordmark-Werke G. m. b. H. 58464

Norris E. O. 57768
North American Milk Industries, Inc. 59229
Norwich Pharmacal Co. 58472, 58543
Nowakowski A. 58846
N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij 58796, 58800, 58801, 58819, 58826
N. V. Zuid-Nederlandsche Spiritusfabriek 59029
Odenwald-Chemie G. m. b. H. 59352
Olin Mathieson Chemical Corp. 58301, 58308—58310, 58341, 58443, 58467, 58928
Oneida Ltd 58080
Osmose Wood Preserving Co. of America Inc. 58849
Papeteries de Gascogne, René Henri Gadret 59591
Pennsylvania Silt Manufacturing Co. 58546, 58549, 58794
Pfizer C. & Co., Inc. 58466
Pfleger R. 58453
Pfleiderer, Säge und Imprägnierwerk 58845
Pharma-Craft Corp. 58582
Phillips Petroleum Co. 57734, 57744, 57773, 57992, 58374, 58465, 58545, 58757, 58840, 59468
Phrix-Werke Akt. Ges. 59590
Piątkowski A. 59311
Pierre Louis-Georges Minne 58931
Pintsch Bamag Akt. Ges. 57737
Pisano M. 57912
Pittsburgh Consolidation Coal Co. 58769
Pittsburgh Plate Glass Co. 58211, 58841
Podbielniak W. J. 57743
Polák F. 58077
Prochim Soc. Anon 59584
Procter & Gamble Co. 58922
Production Control Units, Inc. 57769
Pure Oil Co. 58302
Raciborska Corzelnia Przemystowa 59586
Rayonier, Incorp. 59588
Reginals Scott Dean 57977
Reilly Tar and Chemical Corp. 58375
Rheinpreussen Akt. Ges. für Bergbau und Chemie 58385, 58448
Robson J. H. 57964
Rohm & Haas Co 58306, 58327, 58469, 58816, 59597, 59599
Ross Packing Co. 59226
Rühle S. 58357
Ruhrchemie Akt. Ges. 58072, 58340, 58368, 58759, 58779
Rütgerswerke Akt. Ges. 59318
Ryan E. J. 57871
Samuel A. 57909
Sandoz Akt. Ges. 58398, 59676
Schabelitz Biochemical Corp. 58671
Schering Corp. 58468, 58484
Searle G. D. & Co. 58444, 58454, 58461, 58478
Seibold L. 58075
Sel-Rex Precious Metals Inc. 58084
Shell Development Co. 57838, 58300, 58350, 58776, 58777, 58787, 58798, 59330
Sherwin-Williams Co. 59415
Siemens und Halske Akt. Ges. 57970
Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges. 57733, 58207, 58216, 58218, 58353
Simpson Herbert Corp. 57726
Soc. Anon des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saintr-Gobain, Chauny & Cirey 58217, 59308
Soc. d'Application des Plastiques Armés 59354
Soc. Bourguignonne de Mécaniques 57902
Socony Mobil Oil Co. Inc. 58369, 58748, 58767, 58799
Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 58760, 57811
Soc. Rhodiaceta 59669
Soc. Traitement l'Electricité Produits Alimentaires 59222
Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 58355, 58357
Sowa F. J. 58551
Specialties Development Corp. 57910
Stamicarbon N. V. 58356
Standard Oil Co. 58303, 58752, 58780, 58793
Standard Oil Development Co. 58744, 58755, 58774, 58785, 58804, 58810
Stange W. J. Co. 59234
Stanolind Oile and Gas. Co. 58773
Stauffer Chemical Co. 58539, 58542
Steel Protection Ltd 58091
Steinhaus G. m. b. H. 58079
Sterling Drug. Inc. 58445
Stirling A. Y. 57772
Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke Akt. Ges. 59319
Sulzer Gebr. Akt Ges. 57873
Sun Oil Co. 58743, 58772, 58778
Swift & Co. 57994, 59231
Tallow Research Inc. 58920
Technical Assets Inc. 58076
Tee-Pak, Inc. 59609
Termokimik Corp. 57735
Texaco Development Corp. 58802, 58820
Texas Co. 58764
Thinius K. 59329, 59332
Thiokol Chemical Corp. 58334
Thomae K. G. m. b. H. 58441, 58450
Tide Water Associated Oil Co. 58761
Titanium Metals Corp. of America 57969
Transonic Corp. 58789
Treadwell M. H. Co., Inc. 58288
Uclaf 58338
Union Carbide and Carbon Corp. 58332, 58373
Union Oil Co. 58782, 58783
United Engineers & ConstruCctors, Inc. 58668
United Kingdom Atomic Energy Authority 57741
Universal Oil Products Co. 58312, 58745, 58786
Urlass D. 59317
USA, Seretary of Agriculture 59223, 59581
USA, Secretary of the Army 58792, 59336
USA, Secretary of Commerce 58172
USA, U. S. Atomic Energy Commission 57729, 57924, 57925
U. S. Steel Corp. 58827
Vasilescu V. 59333
Vereinigte Deutsche Metallwerke Akt. Ges. 57835
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt. Ges. 59320, 59321
Violet de Beck Epstein 59233
Voith J. M. G. m. b. H. 59593
Walterisation Cny Ltd 57836
Walter Kidde-Pacific 57767
Warren S. D. Co. 59600
Wayne Tank and Pump Co. Ltd 57770
Weinhold K. 57732
Wells R. W. Ole Bardahl 58831
Westinghouse Electric Corp. 58089, 59414
West Labs, Inc. 58487
Wiedes Carbidwerk Treyung m. b. H. 58174
Wiegand Apparatebau G. m. b. H. 57739
Wood A. Steel Co. 57978
Worthington Corp. 57872
Wucher R. 59355
Württembergische Metallwarenfabrik. 58090
Zakłady Chemiczne «Azot» Przedsiebiorstwo Panstwowe Wyodrebnione 58535
Zeilstofffabrik Waldhof 59029
Zeigler K. 58349, 58351

Аон Сйокой кабусики кайся 59417
Асахи гарасу кабусики кайся 58206
Дайсйова сейси кабусики кайся 59422
Дзайдан ходзин нихон кагаку сэнъэи кэнкюсё 59501
Иса К. 59419
Иссики гарасу когё кабусики кайся 58209
Йонэкава X 58847
Кадзи К. 59420
Кацурая Сётэн кабусики кайся 59423
Когё гидзюцуинтё 57938, 59416
Курасаки Рейон кабусики кайся 59503
Марукава К. 59421
Миура М. 57869
Нако Яити 59671
Нисинака Д. 59412
Нитто когаку когё кабусики кайся 59418
Окава Сюнкити 59702
Синъэцу кагаку когё кабусики кайся 57745
Сумитани С. 59499, 59500
Такахаси Т. 58481
Такэда якухин когё кабусики кайся 58458, 58485
Тоё коацу когё кабусики кайся 57937
Хасэба Есинори 58921
Хори С. 57961
Цубои Г. 58844
Цудзи С. 58766

Технический редактор *С. А. Литвак*

Подписано к печати 7/VIII- 1958 г. Тираж 4275 (в. т. ч. 700 отд. отт.) Формат бумаги $84 \times 108^1/_{16}$
Зак. 740. Печ. л. 57,40. Бум. л. 17,5. Уч.-изд. л. 105,1

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



Цена 31 р. 50 к.

